

Pontificia Universidad Católica del Perú

Escuela de Posgrado  
Sección Física



PONTIFICIA  
**UNIVERSIDAD**  
**CATÓLICA**  
DEL PERÚ

Determinación de constantes espectroscópicas por técnicas computacionales a partir de espectros de absorción infrarroja por transformada de Fourier

Tesis para optar el grado de  
MAGÍSTER EN FÍSICA

Autor:

Johan Alexander Llamaza Rafael

Asesor:

Mg. Jorgue Andrés Guerra Torres

Jurados:

Dr. Roland Weingärtner

Dr. Pablo Martín Vilela Proaño

Abril 2016

Creo que la verdad está bien en las matemáticas, en la química, en la filosofía. No en la vida. En la vida es más importante la ilusión, la imaginación, el deseo, la esperanza.

---

ERNESTO SABATO, *Sobre héroes y tumbas.*



## Agradecimientos

El presente trabajo a sido realizado gracias al financiamiento de CONCYTEC por medio de una beca para realizar la maestría. Agradezco a mi asesor Andrés Guerra por la confianza brindado en el trabajo de tesis, al Dr. Roland Weingärtner por aceptarme para trabajar en el laboratorio de Ciencias de los Materiales - Sección Física. A mis compañeros que hicieron amenos estos dos años tan cortos que duro la maestría. Finalmente a mis padres por alentarme a seguir el camino.

## Resumen

Se plantea la búsqueda de un algoritmo eficaz que corrija las oscilaciones por encima del 100% que aparecen por la superposición de las reflexiones internas en la transmitancia del sistema sustrato película delgada en la región del infrarrojo. Luego de corregir los espectros de transmitancia y encontrar la absorbancia, se probarán modelos (gaussianas y lorentzianas) que ajusten de manera óptima los picos de absorbancia correspondiente a los diferentes estados de vibración moleculares. Al tener los parámetros de los ajustes se podrá hacer el cálculo de número de enlaces, fracción de cristalinidad y el ancho de mediana altura. Finalmente se estudia la dependencia de estas constantes versus la temperatura de recocido y las relaciones que existen entre ellas.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>3</b>
<b>2. Revisión Teórica</b>	<b>6</b>
2.1. FTIR . . . . .	6
2.2. El problema de los fondos en películas delgadas . . . . .	8
2.3. Corrección de Espectros . . . . .	10
2.4. Algoritmo de Hodrick-Prescott . . . . .	11
2.5. Propuesta de Eilers . . . . .	12
2.6. Formas de Línea . . . . .	15
2.6.1. Forma de Línea Gaussiana . . . . .	15
2.6.2. Forma de Línea Lorentziana . . . . .	15
2.6.3. Pseudo Voigt . . . . .	16
2.7. Simulación de Datos . . . . .	18
2.7.1. Método de Monte Carlo y Método del Rechazo . . . . .	20
2.7.2. Coeficiente de Determinación Ajustado ( $\bar{R}^2$ ) . . . . .	21
<b>3. Resultados</b>	<b>24</b>
3.1. Detalle Experimental . . . . .	24
3.1.1. Preparación de Muestra . . . . .	24
3.1.2. Tratamiento térmico . . . . .	24
3.2. Estimación del Error . . . . .	25
3.3. Estimación de Parámetros . . . . .	33
<b>4. Conclusiones</b>	<b>51</b>

Bibliografía

54



# Capítulo 1

## Introducción

El interés por las películas delgadas de materiales semiconductores con un amplio ancho de banda reside en su potencial aplicación en dispositivos fotovoltaicos, luminiscentes, recubrimientos ópticos, etc [1, 2]. Estudiar este tipo de materiales implica determinar el coeficiente de absorción en diferentes regiones. Por un lado en la región de absorción fundamental que contiene información del ancho de banda y por otro en la región infrarroja que contiene información de los distintos estados vibracionales asociados a las moléculas que componen el material. Posteriores tratamientos térmicos tienen un efecto sobre las propiedades mencionadas anteriormente por lo tanto buscamos hacer un estudio cuantitativo y no cualitativo. Un inconveniente que aparece en las películas delgadas al medir el espectro de transmitancia mediante un espectrómetro de transformada de Fourier (FTIR) es la aparición de oscilaciones que sobrepasan el cien por ciento [7, 8, 9] que como sabemos, esto no debería ser posible según la definición del coeficiente de transmitancia. Este efecto se debe al procedimiento de medida que sigue un espectrómetro de absorción infrarroja por transformada de Fourier y la relación entre los índices de refracción del sustrato y la película delgada. El procedimiento de medida de transmitancia óptica por transformada de Fourier, requiere la medida de un fondo. En este caso el fondo es típicamente el sustrato de silicio. Luego se mide la película sobre el sustrato y el sistema se encarga de hacer la división de ambas intensidades. Una alternativa sería medir el sistema película delgada sobre sustrato con fondo aire. Sin embargo, los sustratos utilizados son de silicio y este no es transparente en la región espectral de interés ( $400\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ ). De manera que, la absorción de la película

delgada se encontraría enmascarada en la absorción del sustrato (figura 1.1). Es por esto que es necesario hacer una nueva corrección de fondo después de la medida. El método elegido es el de mínimos cuadrados asimétricos propuesto por Eilers [14]. Este ha sido usado en diversas aplicaciones de espectroscopía para encontrar la línea base deseada de manera sistemática.

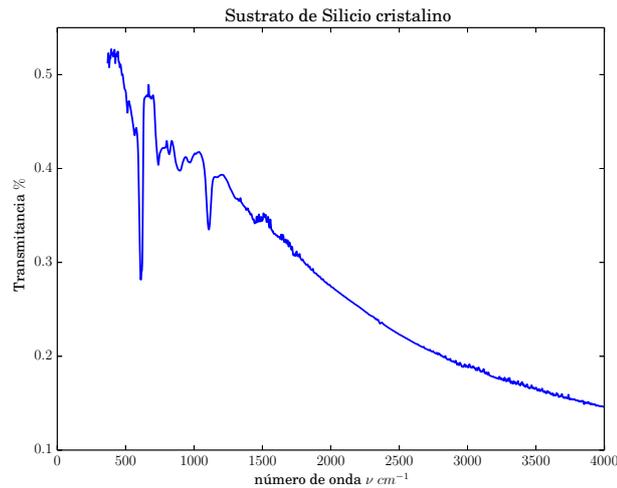


Figura 1.1: Transmitancia de un sustrato de Silicio cristalino

La principal ventaja del algoritmo es de poder tener una medida sistemática de la transmitancia, y con ello poder realizar por ejemplo cálculos cuantitativos de la absorbancia, modelamiento de los picos de absorción en el infrarrojo, el número de enlaces, y la fracción de cristalización de la muestra al ser sometida a tratamientos térmicos post-deposición.

La tesis presenta en el capítulo 2 la técnica de espectroscopía rápida por transformada de Fourier, una explicación del problema de los fondos, una mención de algunos algoritmos de corrección de fondos. Luego presenta una revisión del algoritmo de Eilers en la sección 2.5, su modificación para el uso en el caso de espectros infrarrojos y los parámetros a tener en cuenta para iniciar el algoritmo. Además se describen las causas de las típicas formas de línea gaussiana, lorentziana y Voigt en la sección 2.6. Finalmente en 2.7 se describe el algoritmo de Monte Carlo usado y el parámetro  $\bar{R}^2$  para estimar el mejor modelo a usar.

En el capítulo 3 se presenta el detalle experimental, la estimación del error presente en

el algoritmo de Eilers a partir de una medida ficticia, y finalmente muestra la obtención de las constantes físicas de interés como la fracción cristalina, número de enlaces y el ancho de mediana altura a partir de los parámetros obtenidos de los ajustes.



## Capítulo 2

# Revisión Teórica

### 2.1. FTIR

La espectroscopía por transformada de Fourier (Fourier transform infrared spectroscopy) es una técnica empleada para medir el espectro de absorción y emisión, transmisión en muestras sólidas, líquidas o gaseosas. En la región del infrarrojo medio  $400 - 4000[cm]^{-1}$  la luz excita los modos vibracionales y rotacionales de las moléculas. El FTIR está basado en un interferómetro de Michelson. El esquema tradicional es mostrado en la figura 2.1 [3]. La luz es enfocada mediante una lente  $L1$  y es dividida en dos por un divisor de haz (*beam splitter*). La parte reflejada va a un espejo estacionario  $M1$  y luego de otra división es focalizada por la lente  $L2$  al detector  $D$ . La luz transmitida va a un espejo móvil  $M2$ , y luego de otra división es focalizada hacia el detector  $D$ .

El espejo móvil se desliza una distancia  $\Delta x$ , esta diferencia de camino óptico  $2\Delta x$  produce franjas de interferencia en el patrón de intensidad que es medido en el detector.

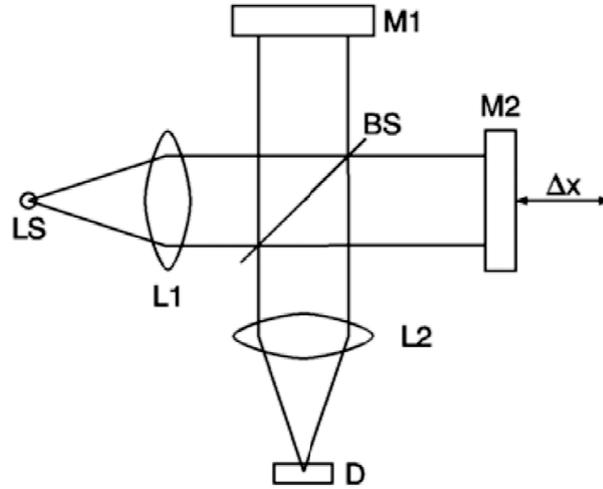


Figura 2.1: Esquema del Interferómetro de Michelson [3]

Si se considera la fuente de luz monocromática, su campo eléctrico es de la forma  $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)$ , entonces el campo que incide en el detector es :

$$\vec{E}_D(\vec{r}, t) = \frac{\vec{E}_0}{2} (\cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) + \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + 2k\Delta x)) \quad (2.1)$$

El detector mide la intensidad como un promedio temporal del campo eléctrico, si se reemplaza  $\Delta x$  por  $x$ , entonces queda de la forma:

$$I(x) = c_0 \epsilon_0 \langle \vec{E}^2 \rangle = \frac{c_0 \epsilon_0}{4} E_0^2 (1 + \cos(4\pi \nu_0 x)) \quad (2.2)$$

donde  $k$  ha sido reemplazado por  $2\pi\nu_0$ .  $c_0, \epsilon_0$  son la velocidad de la luz en el vacío y la permeabilidad eléctrica en el vacío, respectivamente. Se puede reescribir la ecuación anterior en función de la intensidad espectral  $I(\nu) = c_0 \epsilon_0 E_0^2 \delta(\nu - \nu_0)$

$$I(x) = \frac{1}{2} \int_0^\infty I(\nu) (1 + \cos(4\pi \nu x)) d\nu \quad (2.3)$$

Se observa que  $I(x)$  tiene una componente constante (*d.c*) igual a  $\frac{1}{2} \int I(\nu) d\nu$  y otra que varía con la diferencia de camino óptico (*a.c*). La componente *a.c* es la importante en medidas de espectroscopía ya que tiene la forma de la transformada inversa de Fourier, por tanto la intensidad que se utiliza queda de la forma:

$$I(x) = \frac{1}{2} \int_0^\infty I(\nu) \cos(4\pi \nu x) d\nu \quad (2.4)$$

La ecuación 2.4 muestra que  $I(x)$  es proporcional a la componente real de la transformada de Fourier de  $I(\nu)$ , entonces se puede concluir que la transformada de Fourier de  $I(x)$  resulta proporcional a  $I(\nu)$ . Este desarrollo se puede extender a intensidades  $I(\nu)$  de cualquier forma espectral [3].

En la práctica, muchos factores afectan la magnitud de la señal en el detector [4]. Es imposible que el divisor de haz tenga las características de 50 % de reflexión y 50 % de transmisión. La respuesta del detector es distinta respecto al número de onda  $\nu$ , de tal modo que la amplificación depende de la modulación de la frecuencia. En la práctica se usa una función  $B(\nu)$  en reemplazo de  $I(\nu)$ , la cual contiene las correcciones instrumentales del sistema. Entonces la ecuación 2.4 queda como:

$$I(x) = \int_0^{\infty} B(\nu) \cos(4\pi\nu x) d\nu \quad (2.5)$$

Matemáticamente  $I(x)$  es la transformada de Fourier de  $B(\nu)$  y viceversa.

## 2.2. El problema de los fondos en películas delgadas

La medición de la transmitancia de una película delgada ( $200 - 800[nm]$ ) depositada en un sustrato es obtenida por la división de la transmitancia del sistema sustrato-película  $T_{sp}$  y la transmitancia del sustrato  $T_s$ . El esquema es mostrado en la figura 2.2.

$$T_p = \frac{T_{sp}}{T_s} \quad (2.6)$$

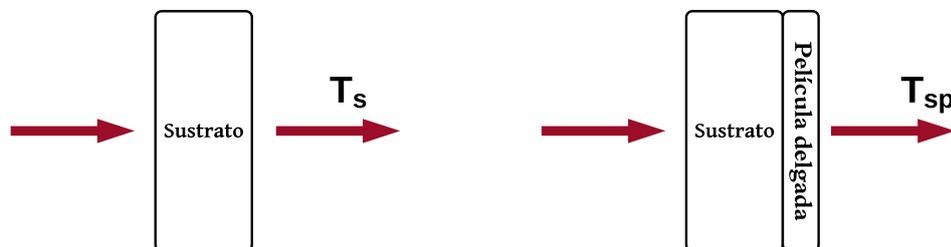


Figura 2.2: Esquema de medición del sistema sustrato película

Esta ecuación es un artificio, ya que experimentalmente es complicado medir solo la película delgada. El patrón de interferencia en películas delgadas es causado por las múltiples reflexiones internas dentro de ésta como se aprecia en la figura 2.3, y estas múltiples reflexiones generan oscilaciones en el espectro de transmitancia. El tratamiento matemático general del sistema sustrato-película es abordado en [5], donde es necesario conocer la reflectancia y transmitancia para resolver el sistema. Otra expresión usada en el rango UV e infrarrojo cercano es la de González-Leal [6], cuyo resultado típico es mostrado en la figura 2.4 (a) para el caso de un sustrato transparente. La envolvente de esta función es la transmitancia del sustrato sin película y como se observa siempre es mayor que la del sistema sustrato-película. Esta aproximación es válida para índices de refracción donde el de la película es mayor que el del sustrato  $n_s < n_p$  [6].

La figura 2.4 (b) muestra el caso de sustratos como el Silicio ( $n_{Si} > 3$ ), donde el índice de refracción del sustrato es mayor al de la película  $n_s > n_p$ , entonces la transmitancia del sustrato será menor a la del sistema sustrato película lo cual genera que la ecuación 2.6 de resultados superiores a 1 [7]. Este comportamiento ha sido reportado en diversos trabajos [8, 7, 9], donde se obtienen transmitancias por encima de 1 ó 100% con oscilaciones alrededor del espectro, como se aprecia en la figura 2.4. Los resultados presentados en la figura 2.4 están obviando los picos que se presentan en el infrarrojo debido a los modos normales de vibración del sustrato ( $Si$ ), y el de la película ( $SiC$ ), para una explicación más pedagógica.

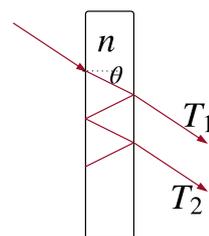
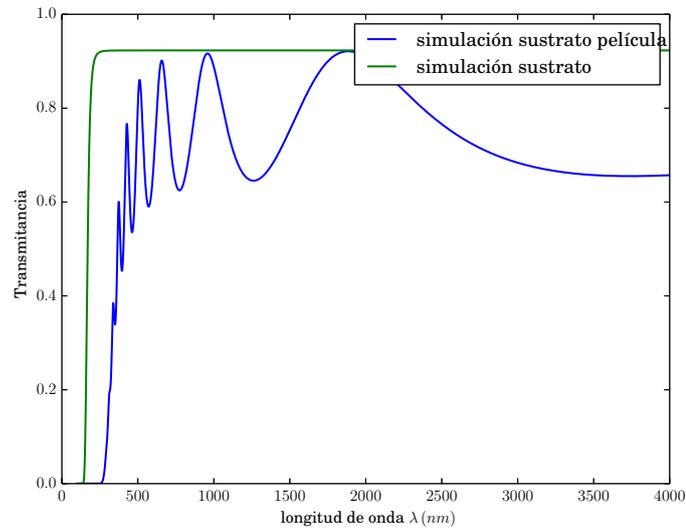
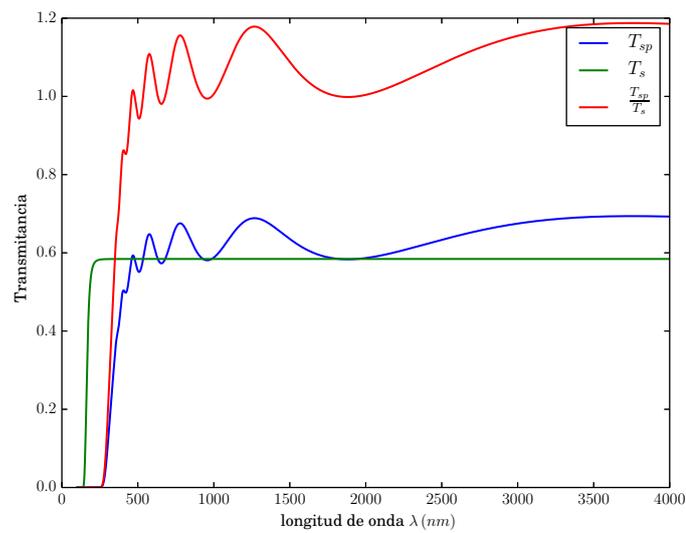


Figura 2.3: Reflexiones internas en una película delgada



(a)  $n_s < n_p$



(b)  $n_s > n_p$

Figura 2.4: Transmitancia del sistema sustrato-película

### 2.3. Corrección de Espectros

El comportamiento de las oscilaciones descrito en la sección anterior puede ser tratado como la corrección de una línea base. Existen diversos métodos para el cálculo de la

línea base en los cuales unos tienen mayor ventaja que otros.

- **Polinomial:** es uno de los métodos más usados y presentes en la mayoría de software de espectroscopía en general. Una de las formas lineales es sustraer el espectro por una función rampa. Se estima la línea base con un polinomio de grado  $n$  en la regiones donde no involucren los picos, este método tiene la desventaja de generar oscilaciones a medida que el grado del polinomio es mayor. Existen variaciones al método para estimar la línea base de forma polinomial, una de ellas es mediante iteraciones [10].
- **Diferenciación y filtro** [14]: la línea base generalmente muestra una variación lenta en comparación con el espectro de interés. Aplicar diferenciación a la señal amplifica las componentes de mayor frecuencia y suprime la línea base. Adicionalmente el filtrado es necesario para reducir el ruido.
- **Máxima entropía** [14]: separa la señal en dos, una de variación lenta (línea base) y otra de variación rápida (señal corregida).
- **Mínimos cuadrado asimétricos:** reduce la suma de cuadrados de los datos con la función línea base. El algoritmo de Eilers es uno de ellos y es explicado en la sección 2.5.

## 2.4. Algoritmo de Hodrick-Prescott

El algoritmo de Hodrick-Prescott es un filtro usado en econometría en sus inicios para remover la parte cíclica de las series de tiempo [12]. El método consiste en separar los datos  $y$  en una componente cíclica  $c$  y otra componente con cierta tendencia  $z$ , tal que  $y = c + z$

Se escoge un  $\lambda$  adecuado para minimizar la función:

$$S(z) = \sum_i w_i (y_i - z_i)^2 + \lambda \sum_i (\Delta^2 z_i)^2 \quad (2.7)$$

$$\Delta^2 z_i = (z_i - z_{i-1}) - (z_{i-1} - z_{i-2}) \quad (2.8)$$

Donde  $w$  es un vector de peso, el término  $(y_i - z_i)^2$  representa los mínimos cuadrados

y  $(\Delta^2 z_i)^2$  una medida de rugosidad.

Podemos expresar la ecuación anterior en forma matricial de la siguiente manera:

$$S(\mathbf{z}) = (\mathbf{y} - \mathbf{z})^T \mathbf{W}(\mathbf{y} - \mathbf{z}) + \lambda \mathbf{z}^T \mathbf{D}^T \mathbf{D} \mathbf{z} \quad (2.9)$$

Donde  $\mathbf{W}$  es una matriz diagonal formada por los elementos de  $w$ .  $\mathbf{D}$  es una matriz de diferencias finitas a segundo orden.

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} 1 & -2 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \cdots & 1 & -2 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.10)$$

Al minimizar la ecuación (2.7) mediante  $\nabla S(\mathbf{z}) = \mathbf{0}$  se llega a :

$$\nabla S(\mathbf{z}) = -2\mathbf{W}(\mathbf{y} - \mathbf{z}) + 2\lambda \mathbf{D}^T \mathbf{D} \mathbf{z} = \mathbf{0} \quad (2.11)$$

$$(\mathbf{W} + \lambda \mathbf{D}^T \mathbf{D}) \mathbf{z} = \mathbf{W} \mathbf{y} \quad (2.12)$$

Al resolver el sistema lineal (ecuación 2.12) , se encuentran los  $\mathbf{z}$  que minimizan la ecuación (2.9).

## 2.5. Propuesta de Eilers

Eilers propone un método de ajuste de mínimos cuadrados asimétricos (**Asymmetric Least Squares**) para la corrección de la línea base el cual tiene la ventaja de no requerir de la identificación previa de los picos de los espectros de FTIR [13, 14]. En el método se introduce un parámetro  $p$  para establecer los pesos asimétricamente.

$$w_i = \begin{cases} p, & y_i > z_i \\ 1 - p, & \text{otro caso} \end{cases} \quad (2.13)$$

El parámetro  $p$  según Eilers [14] se recomienda entre 0,001 y 0,1. El parámetro  $\lambda$  entre  $10^2$  y  $10^9$ .

En el caso de espectros de transmitancia por transformada de Fourier los picos son convexos, entonces cambiamos los pesos 2.13 por la inversa:

$$w_i = \begin{cases} p, & y_i < z_i \\ 1 - p, & y_i > z_i \end{cases} \quad (2.14)$$

---

**Algoritmo 1** Algoritmo de Eilers

---

**Entrada:** Medición del espectro  $y$ , parámetro asimétrico:  $p$  y parámetro:  $\lambda$

**Salida:** Línea base  $z$ .

$$w = [1, 1, \dots, 1]$$

$$D = \begin{bmatrix} 1 & -2 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & 1 & -2 & 1 \end{bmatrix}$$

**para**  $i = 1, 2, \dots$  **hacer**

Construir la matriz diagonal  $W$  con:  $W_{i,i} = w_i$

$$A = W + \lambda D^T D$$

$$z = A^{-1} W y$$

Redefinir:  $w =$  Ecuación 2.14

**fin para**

---

Para testear el algoritmo se ha usado una medida de transmitancia de FTIR de una película de  $a-SiC : H$  sometida a un tratamiento térmico de  $1000^\circ C$ . El algoritmo ha sido implementado para los testeos en **Python** usando las bibliotecas **numpy**, **scipy** y luego fue implementado en **Mathematica** para una versión final de usuario.

El algoritmo es iterativo y de rápida convergencia como se puede apreciar en la figura 2.5, a partir de la quinta iteración los cambios se vuelven más pequeños, que es consecuencia del cambio de los pesos  $w_i$  con cada iteración. La línea base obtenida corrige las oscilaciones presentes en la transmitancia medida por FTIR.

La figura 2.6 muestra el espectro original y el espectro corregido por el Algoritmo de Eilers con  $p = 0,003$ ,  $\lambda = 10^{8,5}$  y un número de iteraciones igual a 8.

En la figura 2.6 se puede apreciar como el algoritmo corrige las oscilaciones y propor-

ciona un espectro de transmitancia por debajo del 100.

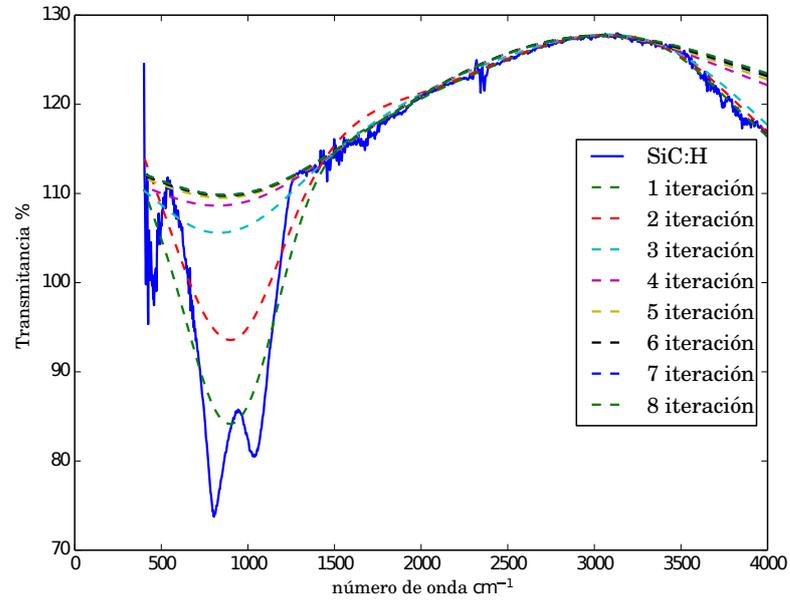


Figura 2.5: Espectro de transmitancia vs número de onda ( $\nu$ )

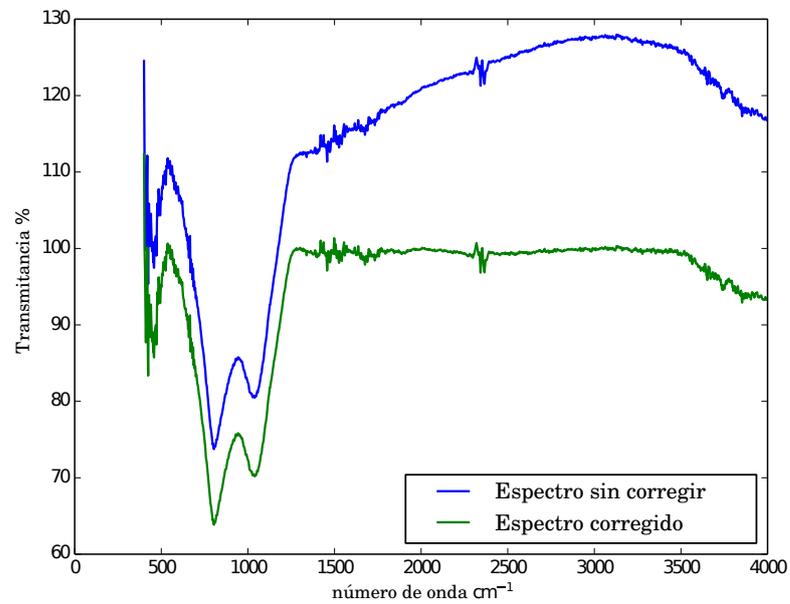


Figura 2.6: Comparación del espectro original con el corregido

## 2.6. Formas de Línea

La forma de línea (*lineshape*) describe matemáticamente la distribución de frecuencias para una transición determinada. Existen varios factores que contribuyen a la forma de línea de los espectros de absorción en el infrarrojo [16, 17, 18].

### 2.6.1. Forma de Línea Gaussiana

Una de los factores que modifican la forma de línea es el ensanchamiento Doppler (*Doppler broadening*).

El efecto Doppler ocasiona un corrimiento en la emisión o absorción de la radiación con número de onda  $\nu_0$

$$\nu = \nu_0(1 \pm v/c) \quad (2.15)$$

donde  $v$  es la velocidad de los átomos o las moléculas y  $c$  es la velocidad de la luz. Las velocidades siguen una distribución de Maxwell-Boltzmann, entonces la fracción de moléculas  $dn/n$  con velocidad  $v$  en un rango  $dv$  es :

$$\frac{dn}{n} = \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{1/2} \exp\left(-\left(\frac{M}{2RT}\right)v^2\right)dv \quad (2.16)$$

donde  $M$  es la masa de la molécula,  $T$  la temperatura,  $R$  la constante universal de los gases. Si se combinan las ecuaciones 2.15 y 2.16 y se expresan en términos de Intensidad se llega a:

$$I_\nu = \left(\frac{Mc^2}{2\pi RT\nu_0^2}\right)^{1/2} \exp\left(-\left(\frac{Mc^2}{2RT\nu_0^2}\right)(\nu - \nu_0)^2\right) \quad (2.17)$$

Ecuación que tiene una forma de línea gaussiana.

### 2.6.2. Forma de Línea Lorentziana

El ensanchamiento natural se puede entender de dos formas. Una de ellas es por medio de la Mecánica Cuántica, que establece mediante el principio de incertidumbre que si un sistema permanece en cierto estado por un  $\delta t$  de tiempo, este tiene una energía dentro del rango  $\delta E$ . Esto significa que existe un rango de frecuencias  $\delta\nu \sim \frac{1}{2\pi\delta t}$  en el

cual se emiten fotones. En un sistema de átomos la estadística dice que que la fracción de electrones que decae de un estado excitado a uno más bajo es de forma exponencial decreciente, entonces el flujo de la radiación emitida por los electrones tendrá la misma forma:

$$L(t) = L_0 \exp(-\gamma t) \quad (2.18)$$

donde,  $\gamma$  es una constante que indica la tasa de decaimiento. Por medio de una transformada de Fourier en la ecuación 2.18 se puede ir al espacio de frecuencias, obtenido la intensidad:

$$I_\nu = I_0 \frac{(\gamma/4\pi)^2}{(\nu - \nu_0)^2 + (\gamma/4\pi)^2} \quad (2.19)$$

ecuación cuyo comportamiento es lorentziano. La forma clásica de ver este comportamiento es considerando que la radiación tiene una comportamiento amortiguado  $\gamma$ , cuya ecuación de movimiento es :  $\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \nu_0^2 x = 0$ . La solución de esta ecuación en el espacio de frecuencias está determinada por la ecuación 2.18.

Otro efecto que causa una forma de línea del tipo lorentziano es el ensanchamiento por colisiones (*collision broadening*), la cual tiene una descripción matemática similar a la del ensanchamiento natural.

Por las razones expuestas anteriormente se fundamenta el hecho de usar gaussianas y lorentzianas para ajustar los picos de absorbancia.

Cuando una película es sometida a tratamiento térmico de recocido (*annealing*) las bandas en el infrarrojo sufren cambios indicando una transición de una fase amorfa a una fase cristalina [21, 22].

La fase amorfa es proporcional 1 al área  $A_G$  de una gaussiana [19, 20, 21, 22] y la fase cristalina al área  $A_L$  de una lorentziana, entonces la fracción cristalina  $f_c$  es una relación de áreas:

$$f_c = \frac{A_L}{A_G + A_L} \quad (2.20)$$

### 2.6.3. Pseudo Voigt

La superposición de las formas de línea del tipo gaussiana y lorentziana dan lugar al uso de una función llamada *Función de Voigt*, la cual es la convolución matemática de

una lorentziana  $L(x; \gamma)$  y una gaussiana  $G(x; \sigma)$  en todo el espectro.

$$V(x; \sigma, \gamma) = \int_{-\infty}^{\infty} G(x'; \sigma) L(x - x'; \gamma) dx' \quad (2.21)$$

donde

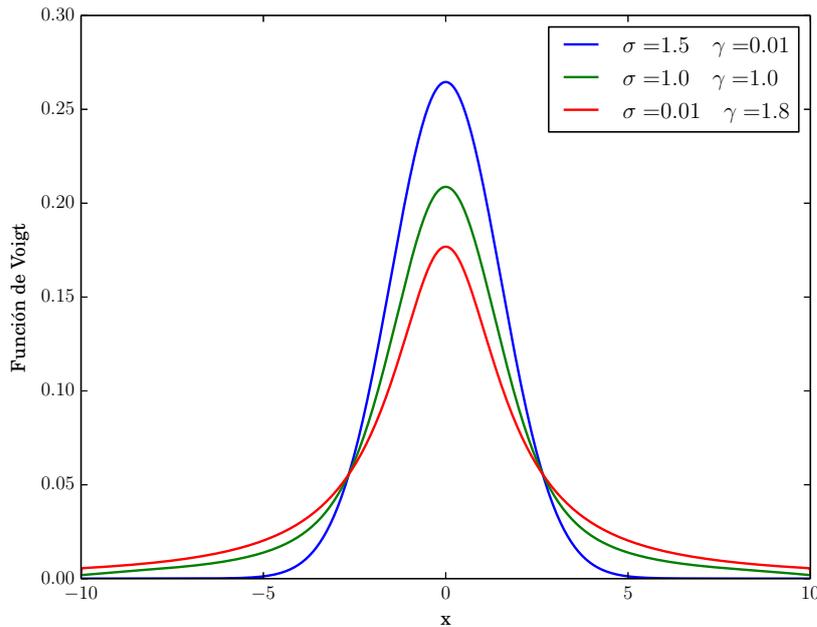


Figura 2.7: Función de Voigt centrada en 0 para distintos valores de  $\sigma$  y  $\gamma$

De la ecuación anterior se desprende que si  $\sigma = 0$  la función de Voigt se convierte en una gaussiana, y del mismo modo si  $\gamma = 0$ , se convierte en una lorentziana, tal comportamiento se puede observar en la figura 2.7 donde la función de Voigt tiene distintos valores de  $\sigma$  y  $\gamma$ . En tal sentido la función de Voigt comparte propiedades de una función de gaussiana y una función lorentziana.

Esta función tiene la particularidad de que solo se puede evaluar numéricamente, y al no poder encontrar una expresión analítica presenta diversas dificultades para su uso en el ajuste de espectros, aunque diversos artículos [33, 34] presentan alternativas computacionales para evaluar rápidamente la ecuación 2.21.

En el presente trabajo se usará el ajuste de curvas para determinar las formas de línea

de los espectros, lo cual hace impráctico el uso de la integral numérica que define la función de Voigt. Una forma de aproximación a dicha función es la función *Pseudo Voigt*, esta función es una combinación lineal de una gaussiana y una lorentziana, y es de uso frecuente en trabajos de espectroscopía:

$$V(x; \sigma, \gamma) = f * L(x; \gamma) + (1 - f) * G(x'; \sigma) \quad (2.22)$$

donde  $f$  representa la fracción de la lorentziana que contribuye a la forma de línea, es decir  $f = 1$  representa una forma de línea completamente lorentziana, y  $f = 0$  una completamente gaussiana. La introducción del parámetro  $f$  resulta conveniente para la determinación de la fracción cristalina que se ha atribuido a la forma de línea del tipo lorentziana (ecuación 2.20).

$$V(\nu | f, k_{SV}, \sigma, \nu_G, \gamma, \nu_L) = f * L(\nu | k_{SV}, \gamma, \nu_L) + (1 - f) * G(\nu | k_{SV}, \sigma, \nu_G) \quad (2.23)$$

Donde  $k_{SV}$  representa el área del perfil de línea,  $\sigma$  y  $\gamma$  determinan el ancho de media-  
na altura de una gaussiana y lorentziana, respectivamente ( ecuación 3.13),  $\nu_L$  y  $\nu_G$   
determinan donde se centra la lorentziana y gaussiana, respectivamente. La figura 2.8  
muestra funciones pseudo Voigt para distintos valores de  $f$ , todas están centradas en  
 $\nu_L = \nu_G = 900$ , con  $\gamma = 40$ ,  $\sigma = 90$  y  $k_{SV} = 99$ , al igual que la función de Voigt la  
pseudo Voigt tiene características de gaussiana y lorentziana.

La función pseudo Voigt representa apenas una diferencia porcentual menor al 1% [34]  
respecto a los parámetros que se pueden obtener (área, ancho a media altura, etc), por  
tal motivo es una excelente opción para el ajuste de curvas en espectroscopía infrarroja.

## 2.7. Simulación de Datos

[25] Al tener un conjunto de datos se propone un modelo que se ajusten de mejor  
manera a estos, una forma de probar el modelo es generar datos sintéticos. Si se tiene  
un conjunto de datos  $(x, y)$  y mediante un ajuste de mínimos cuadrados se obtiene un  
conjunto de parámetros  $\mathbf{a}_{true}$ . Mediante algún algoritmo se generan datos sintéticos

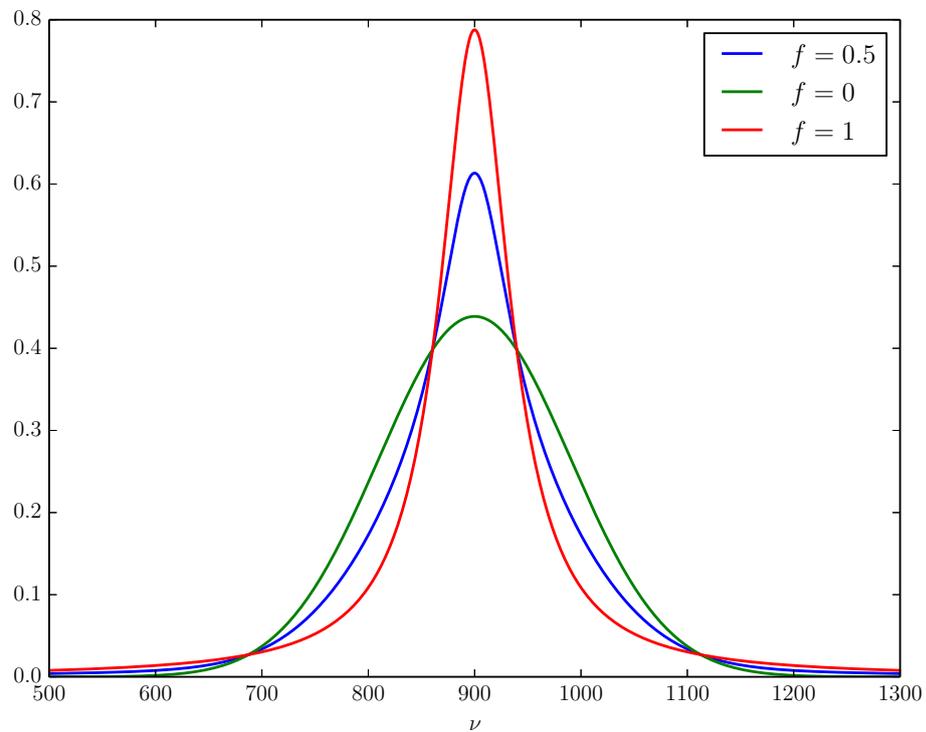


Figura 2.8: Función pseudo Voigt para distintos valores de  $f$

$(x, y)_{syn}$  y de ellos por otro ajuste de mínimos cuadrados se obtiene otro conjunto de parámetros  $\mathbf{a}_i$ . Los nuevos parámetros obtenidos por la simulación  $\mathbf{a}_i$  si tienen una dispersión pequeña respecto a  $\mathbf{a}_{true}$  confirma que el modelo propuesto para los ajustes es un buen modelo. La figura 2.9 muestra el esquema de lo expuesto anteriormente. Se consigue los parámetros  $\mathbf{a}_{true} = \mathbf{a}_0$  minimizando el  $\chi^2$  de los datos  $(x, y)$ . Luego para cada simulación de datos sintéticos, se minimiza el  $\chi^2$  respectivo para obtener los parámetros  $\mathbf{a}_i$ .

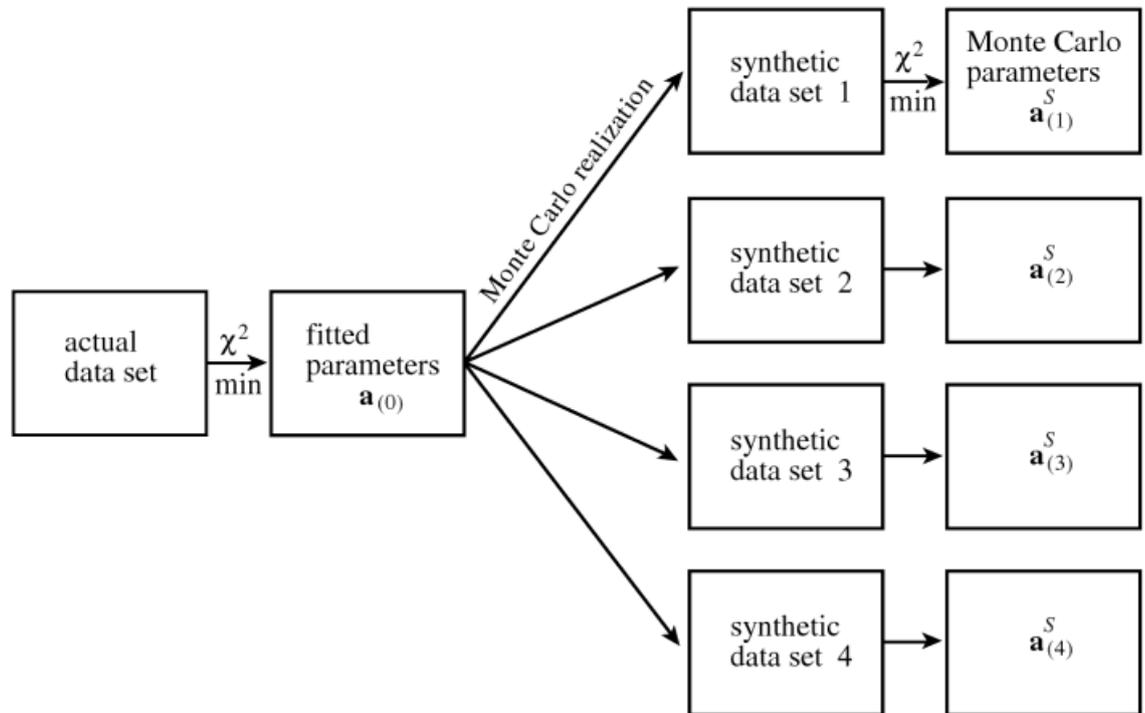


Figura 2.9: Esquema de la simulación de Montecarlo [25]

### 2.7.1. Método de Monte Carlo y Método del Rechazo

El método de Monte Carlo es un método de simulación no determinístico realizado por primera vez por los físicos Stanislaw Ulam y a John von Neumann en 1945 [26] para ser desarrollados en el Proyecto Álamos. Este método nos permiten resolver problemas matemáticos mediante la simulación de variables aleatorias. En la actualidad el método es usando en diversos campos del conocimiento como la Física, Ingeniería, Ciencias Biológicas, Finanzas, Telecomunicaciones, Estadística Aplicada, etc [27]. Todo este debido al gran avance actual del poder de cómputo que facilita su aplicación.

El método consiste en la repetición de una gran cantidad de ensayos aleatorios para poder estimar la solución de algún problema matemático. Como ejemplo clásico abordaremos el cálculo de una área plana descrita por los límites  $x_0 < x < x_1$  y  $y_0 < y < y_1$ ; tomamos  $N$  puntos aleatorios que se ubiquen dentro del cuadrado descrito, entonces el área  $S$ , puede ser aproximadamente proporcional a  $N'/N$ , donde  $N'$ , es la cantidad de

puntos que caen por debajo de la función. La integral que representa el área puede ser estimado por eventos aleatorios,

$$S = \int_{x_0}^{x_1} y(x) dx \sim (N'/N)(y_1 - y_0)(x_1 - x_0) \quad (2.24)$$

El Método del rechazo (*rejection sampling*) es un algoritmo del tipo Monte Carlo el cual genera datos aleatorios de alguna distribución o función determinada. El Algoritmo 2, es una ampliación del algoritmo clásico de montecarlo para estimar el área de una función. Los puntos  $x_j$  que caen debajo del área acotada por la función  $f(x)$  en un cuadrado tienen la distribución de la función. Para aumentar la cantidad de puntos  $x_j$  que caen debajo de la función se usa una función de prueba  $g(x)$  multiplicada por alguna constante positiva  $M$  que haga cumplir la relación  $y < M * g(x)$ . En la figura 2.10 se muestra la parte superior los datos  $(x, y)$  en color verde que se quieren simular, la función de prueba de color azul es una gaussiana centrada en la mitad de los datos y con un  $\sigma$  de un cuarto del intervalo en  $x$ ,  $\sigma = \frac{x_f - x_i}{4}$ . Los puntos  $x_j$  que cumplen la igualdad del algoritmo serán aceptados. Estos puntos tienen una distribución del tipo  $y(x)$ . Si se hace un histograma con estos puntos  $x_j$  y se los normaliza con el área de  $y(x)$ , el histograma y la función  $y(x)$  tendrán el mismo perfil, tal cual se puede apreciar en la inferior de la gráfica 2.10. Una de las ventajas que presenta el algoritmo del rechazo para simular datos en comparación de agregar ruido blanco o gaussiano a los datos  $(x, y)$  es la necesidad de no depender el ancho del ruido que se agrega.

El algoritmo se muestra a continuación:

---

**Algoritmo 2** Método del Rechazo
 

---

**Entrada:** Conjunto de datos  $(x, y)$ 
**Salida:** Conjunto de datos simulados  $(x, y)_{syn}$ 

 Construir una distribución  $x' \sim g(x)$  (Usualmente gaussiana)

 Definir una constante  $M = \max(y/g(x))$ 

 Construir otra distribución  $u = U(0, 1)$  (Distribución uniforme)

**si**  $u < \frac{y(x')}{Mg(x')}$  **entonces**

 Aceptar  $x'$ 
**si no**

 Rechazar  $x'$ 
**fin si**
**devolver**  $x'$ , el cual tiene una distribución del tipo  $(y(x))$ 


---

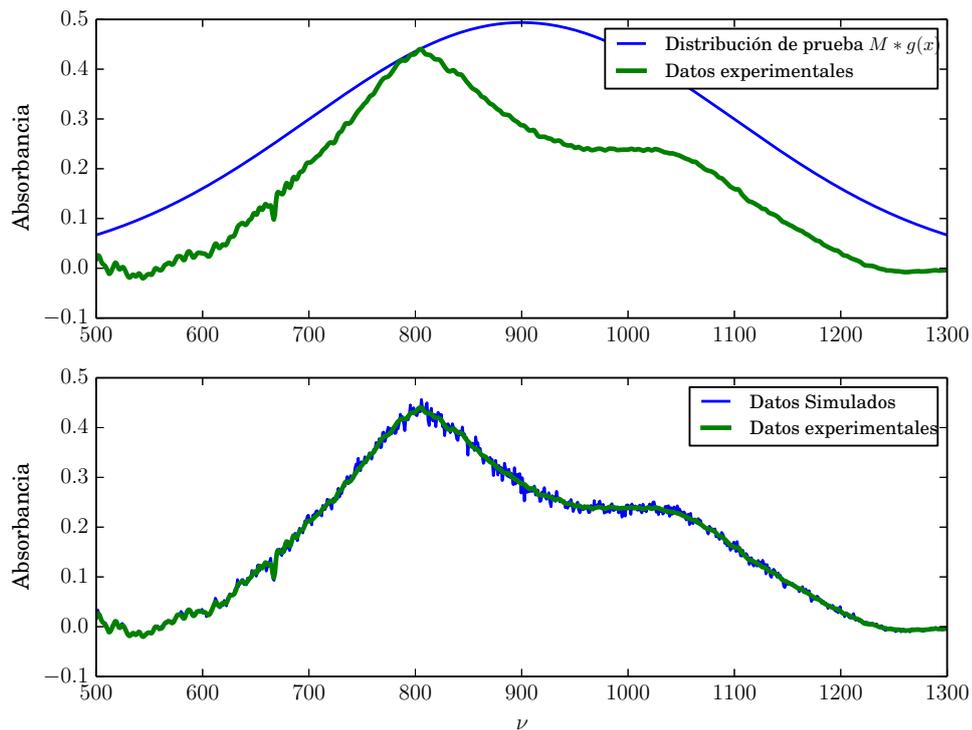


Figura 2.10: Algoritmo del rechazo

### 2.7.2. Coeficiente de Determinación Ajustado ( $\bar{R}^2$ )

El coeficiente de determinación  $R^2$  es un número entre 0 y 1 que indica que tan bien los datos se ajustan a un modelo, donde 1 significa que los datos se ajustan perfectamente y 0 indica que el modelo no ajusta a los datos. El  $R^2$  para un conjunto de datos ( $y_i$ ) que son ajustados por una función  $f$  está definido por la ecuación 2.25:

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{tot}}{SS_{res}} \quad (2.25)$$

donde  $SS_{tot}$  es la suma total de los cuadrados y  $SS_{res}$  es la suma de los residuos.

$$\begin{aligned} SS_{tot} &= \sum_i (y_i - \bar{y})^2 \\ SS_{res} &= \sum_i (y_i - f_i)^2 \end{aligned} \quad (2.26)$$

Si se aumenta la cantidad de parámetros en el modelo,  $R^2$  crece, acercándose más a 1. Para evitar este problema y hacer comparaciones entre modelos con una distinta cantidad de parámetros se define el coeficiente de determinación ajustado  $\bar{R}^2$  mediante la ecuación 2.27:

$$\bar{R}^2 = 1 - \frac{SS_{tot}}{SS_{res}} \frac{n-1}{n-1-p} \quad (2.27)$$

donde,  $n$  es la cantidad de datos y  $p$  es la cantidad de datos del modelo usado.

## Capítulo 3

# Resultados

### 3.1. Detalle Experimental

#### 3.1.1. Preparación de Muestra

Las películas de  $a-SiC:H$  han sido crecidas en sustratos de fluoruro de calcio  $CaF_2$  y Silicio cristalino  $c-Si$  mediante la técnica de pulverización catódica de radio frecuencia en una atmósfera de argón-hidrógeno a 5N de pureza usando un target de  $SiC$  de 51 [mm]. Los espesores de las películas son de 652 nm (a), 411 nm, y 652 nm (c) antes del tratamiento térmico. Los detalles se aprecian en el cuadro 3.1.

Cuadro 3.1: Condiciones de Deposición de las películas de  $SiC$  crecidas con 0 sccm (a), 5 sccm (b) y 15 sccm (c) de flujo de hidrógeno

Material	Ar (sccm)	H <sub>2</sub> (sccm)	Potencia (W)	Tiempo (min)	Presión (mbar)
(a) SiC	50	0	120	143	1.5E-02
(b) SiC:H	50	5	120	270	9.0E-03
(c) SiC:H	35	15	120	330	1.2E-03

#### 3.1.2. Tratamiento térmico

El tratamiento térmico usado es el recocido (*annealing*). La técnica consiste en calentar la muestra hasta una temperatura dada, dejar un tiempo determinado la muestra en

esa temperatura y finalmente dejarla enfriar.

Las muestras han sido sometidas a recocido en el rango de  $300 - 1000^{\circ}C$  con un paso de  $100^{\circ}C$  por 15 minutos. Las medidas de los espesores luego del recocido han sido obtenidas de las medidas de transmitancia en el rango UV-VIS por el método de las envoltentes [11].

### 3.2. Estimación del Error

El algoritmo implementado depende de dos parámetros  $p$  y  $\lambda$  que el experimentador debe introducir para la corrección de la línea base. A continuación se presentará un análisis sobre el error estimado en función de los parámetros desconocidos  $p$  y  $\lambda$ .

Para la simulación de espectros de transmitancia se partirá de la Absorbancia  $A(\nu)$  que depende del número de onda  $\nu$ . La Absorbancia es modelada por una combinación lineal de Gaussianas  $G(\nu \mid k_G, \sigma, \nu_0)$  y Lorentzianas  $L(\nu \mid k_L, \gamma, \nu_0)$ :

$$G(\nu \mid k_G, \sigma, \nu_0) = \frac{k_G}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3.1)$$

$$L(\nu \mid k_L, \gamma, \nu_0) = \frac{k_L}{\pi} \frac{\gamma}{\gamma^2 + (\nu - \nu_0)^2} \quad (3.2)$$

La función que se utilizó para modelar la absorbancia  $A(\nu)$  es :

$$\begin{aligned} G_T(\nu) = & G(\nu \mid 90, 900, 100) + G(\nu \mid 50, 1500, 80) + \\ & + G(\nu \mid 15, 1500, 40) + G(\nu \mid 10, 1650, 30) + \\ & + G(\nu \mid 2, 2300, 10) + G(\nu \mid 1, 2400, 15) + \\ & + G(\nu \mid 10, 3100, 20) + G(\nu \mid 6, 3300, 30) + \\ & + G(\nu \mid 8, 3800, 40) + G(\nu \mid 6, 3900, 20) \end{aligned} \quad (3.3)$$

$$A(\nu) = G_T(\nu) + L(\nu \mid 10, 950, 40) \quad (3.4)$$

Los coeficientes de las gaussianas  $G(k_G, \sigma, \nu_0, \nu)$  y lorentzianas  $L(k_L, \gamma, \nu_0, \nu)$  se han elegido al azar, sin embargo los picos se han centrado en el rango infrarrojo tal como se muestra en la figura 3.1.

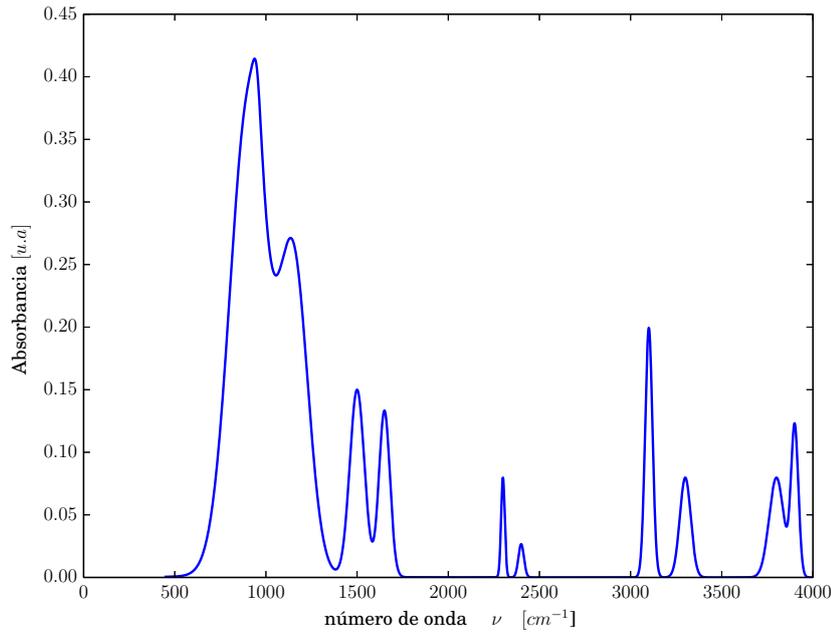


Figura 3.1: Espectro de Absorbancia simulado

La relación entre la Transmitancia  $T(\nu)$  y la Absorbancia  $A(\nu)$  está dado por la ley de Beer-Lambert:

$$T(\nu) = \exp(-A(\nu)) \quad (3.5)$$

La figura 3.2 muestra el gráfico obtenido por medio de la ecuación 3.5. Se usará dicho gráfico como una medida ideal de Transmitancia.

Para simular el efecto de las oscilaciones en el espectro de transmitancia  $T(\nu)$  producidas en el sistema sustrato película se ha adicionado una función cíclica que denotaremos  $Tc(\nu)$ :

$$Tc(\nu) = 0,2 \sin(1,05 \times 10^{-3} \times (4550 - \nu)) \quad (3.6)$$

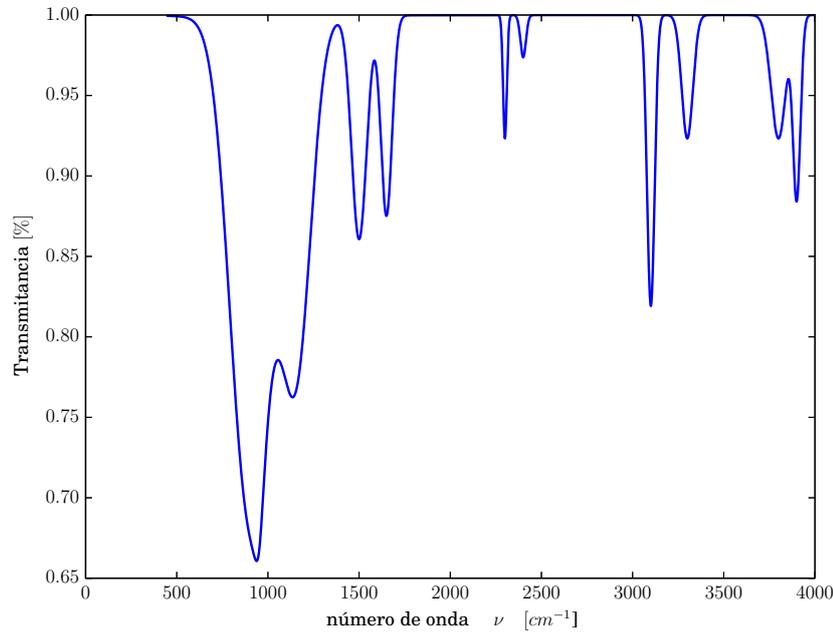


Figura 3.2: Espectro de Transmitancia simulado

La elección de  $T_c(\nu)$  dada por ecuación 3.6 ha sido de forma arbitraria, se eligió una función senoidal por su carácter cíclico, sin embargo es posible elegir una función polinómica u otra función que simule una línea base en la región infrarroja.

La figura 3.3 muestra  $T_{exp}^s(\nu) = T(\nu) + T_c(\nu)$ , que es obtenida por las ecuaciones 3.5 y 3.6.  $T_{exp}^s(\nu)$  simulará una transmitancia experimental de un sistema sustrato película delgada. Al estar compuesta por una componente cíclica y otra con cierta tendencia es posible aplicar el algoritmo de Hodrick-Prescott.

Para estimar el error de la línea base obtenida, se usará la definición de **raíz del error cuadrático medio, RMSE** por sus siglas en inglés (root mean square error). Se tomará como línea base de referencia a  $T_c(\nu)$ . Para un  $p$  y  $\lambda$  determinado se obtendrá una línea base nueva  $z$ . La raíz cuadrada del promedio de las diferencias al cuadrado de  $T_c$  y  $z$  es el RMSE:

$$RMSE(p, \lambda) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (T_{c_i} - z_i)^2} \quad (3.7)$$

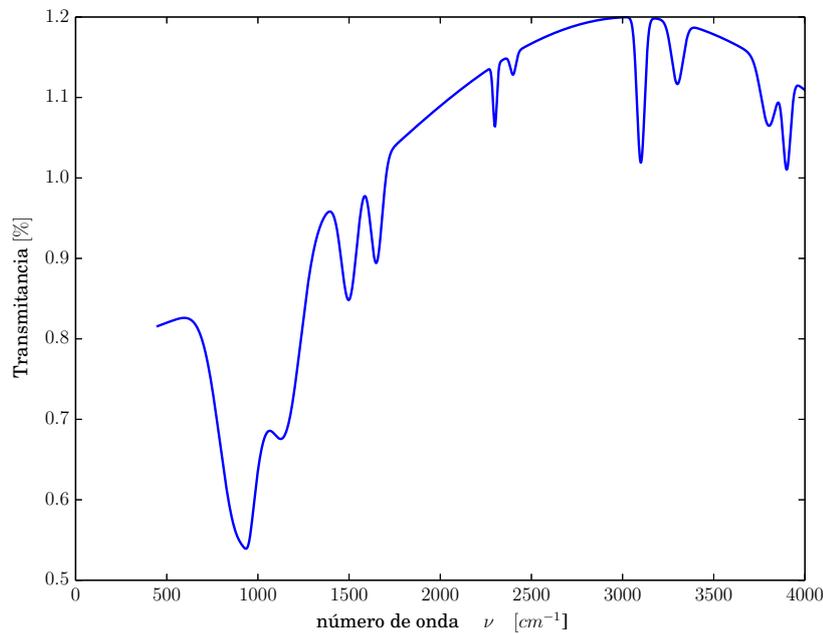


Figura 3.3: Transmitancia simulada de un sustrato-película delgada  $T_{exp}^s(\nu)$

Donde  $N$  es la cantidad de puntos de la línea base. Si la línea base fuese perfecta, el  $RMSE$  tendría el valor de 0, sin embargo esto no ocurre. Para determinar si una línea base es mejor que otra, se comparará el  $RMSE$  de cada una, y la mejor estimación será la de menor valor de  $RMSE$ .

La figura 3.4 muestra un gráfico logarítmico de contorno de  $RMSE(p, \lambda)$ . Para obtenerlo se calcula la línea base  $z(p, \lambda)$  de  $T_{exp}^s(\nu)$  por el algoritmo de Eilers para distintos valores de  $p$  y  $\lambda$ , y mediante la ecuación 3.7 se calcula el  $RMSE(p, \lambda)$ . La región azul del gráfico es la que presenta menor  $RMSE$ , lo interesante es notar que dicha región permanece casi constante en varios órdenes de magnitud en  $p$  y  $\lambda$ , esto quiere decir que una pequeña variación en  $p$  y  $\lambda$  afectará de forma minúscula el cálculo de la línea base. Este resultado es muy ventajoso para el experimentador ya que no es necesario valores específicos de  $p$  y  $\lambda$  para encontrar la mejor línea base, solo es necesario acotar dichos valores en un rango de varios órdenes de magnitud.

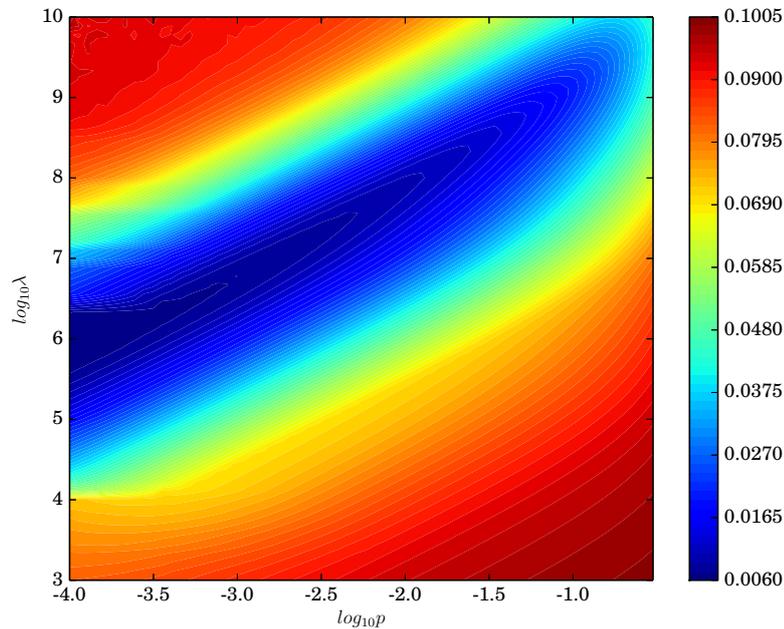


Figura 3.4: Gráfico de contorno de RMSE

El resultado anterior es muy ideal, no se ha tomado en cuenta el ruido presente en una medida. Para suplir este inconveniente se ha generado datos a partir de  $T_{exp}^s(\nu)$  por medio del algoritmo del rechazo (explicada en la sección anterior). A estos nuevos datos la denotaremos por  $T_{exp}^{mc}(\nu)$ . La figura 3.5 muestra estos datos simulados a partir de  $T_{exp}^s(\nu)$ , dicho gráfico simula de mejor manera un experimento real donde el ruido está presente.

De forma análoga al cálculo del  $RMSE$  realizado para  $T_{exp}^s(\nu)$ , se hizo para  $T_{exp}^{mc}(\nu)$  para distintos valores de  $p$  y  $\lambda$ . Los resultados se muestran en la figura 3.6 en un gráfico de contornos en escala logarítmica. Si se compara con la figura 3.4 la región donde el  $RMSE$  es mínimo es mucho más localizada y centrada. Se puede acotar los valores de  $p$  y  $\lambda$  donde se minimiza el  $RMSE$ ,  $10^{-2,5} < p < 10^{-1}$  y  $10^{6,2} < \lambda < 10^{8,7}$ , cuyos resultados están acorde con los que recomienda Eilers [14].

La figura 3.7 en la parte superior muestra una línea base obtenida con  $p = 10^{-3}$  y  $\lambda = 10^{6,4}$ , cuyos valores corresponden a los de menor  $RMSE$  de acuerdo a la gráfica

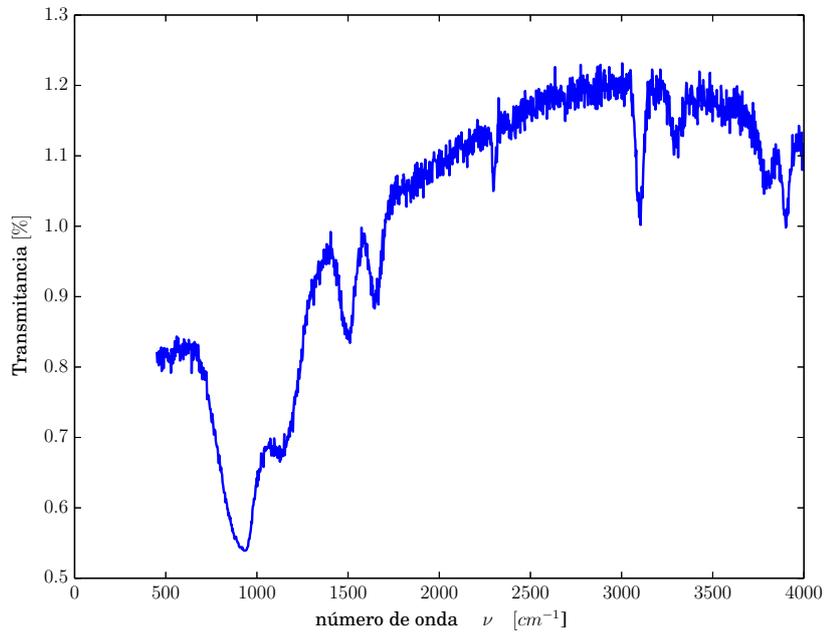


Figura 3.5: Transmittancia simulada por Monte Carlo  $T_{exp}^{mc}(\nu)$

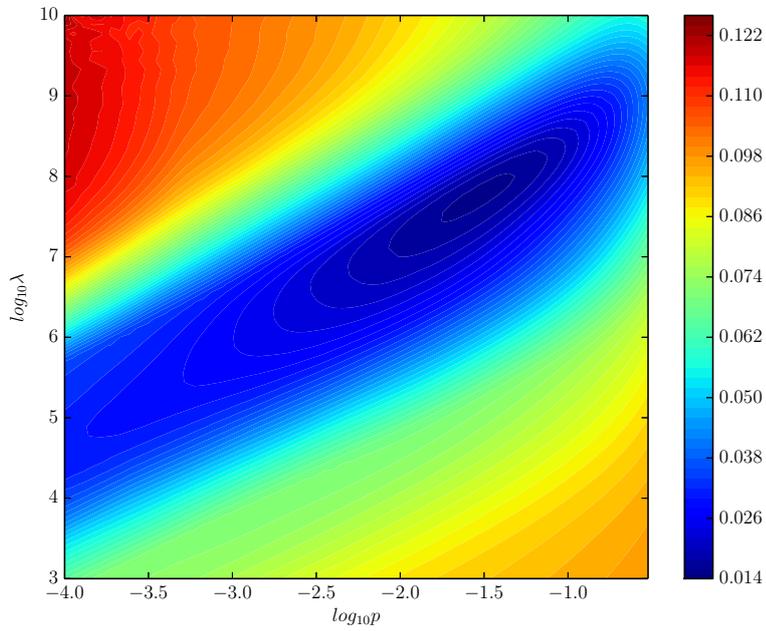


Figura 3.6: Gráfico de contorno de RMSE por Monte Carlo

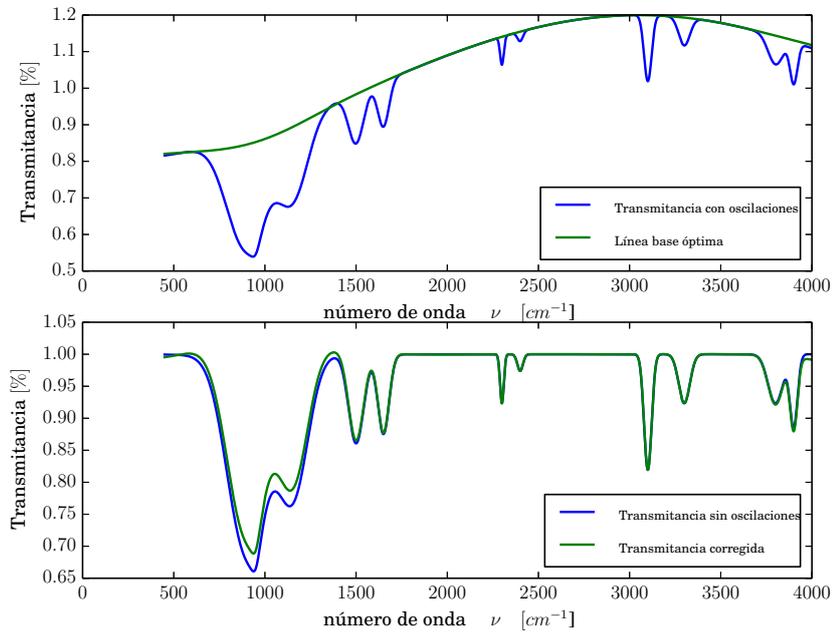


Figura 3.7: Línea Base

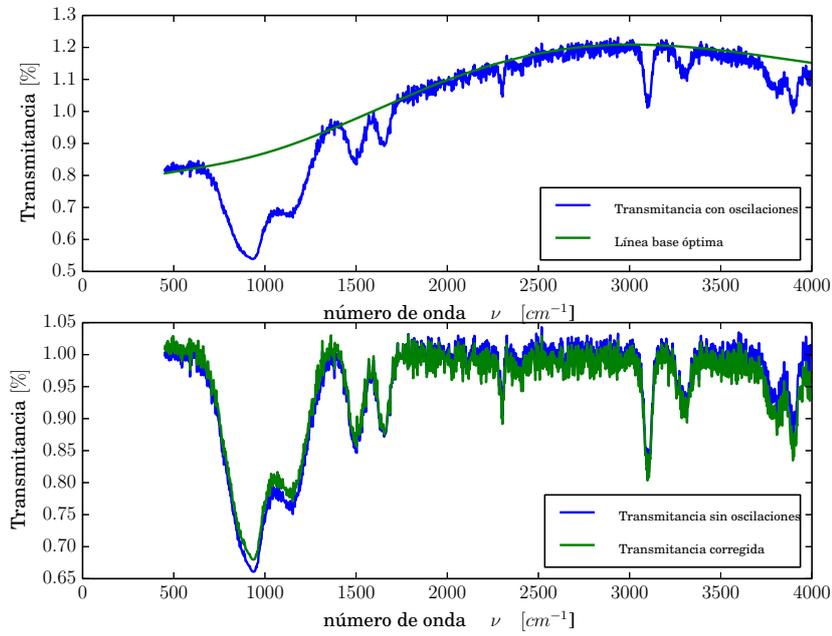


Figura 3.8: Línea Base por Monte Carlo

3.4. En la parte inferior se compara la transmitancia corregida con los valores de  $p$  y  $\lambda$  anteriores y la transmitancia  $T(\nu)$  obtenida por las ecuaciones 3.5 y 3.4, se observa que la corrección de la línea base coincide con  $T(\nu)$  para los picos de menor ancho y altura, en cambio para los picos de mayor ancho y mayor altura se produce un corrimiento, pero este puede mejorarse si tomamos los picos en forma individual y agregar una constante en el ajuste de curvas. La figura 3.8 en la parte superior muestra una línea base obtenida con  $p = 10^{-1,55}$  y  $\lambda = 10^{7,7}$ , cuyos valores responden a la gráfica 3.6. En la parte inferior se aprecia que la corrección en este caso es mejor debido a la introducción de ruido, se infiere que el algoritmo hace una mejor corrección en situaciones reales donde el ruido está presente.



### 3.3. Estimación de Parámetros

A continuación se presenta la aplicación del algoritmo de Hodrick al espectro de transmitancia de una película delgada de  $SiCH$  ( $15sccm$  de  $H_2$ ) que ha sido sometido a recocido a distintas temperaturas. Mediante la ecuación 3.5 se obtuvo el espectro de absorbancia. Estos espectros fueron ajustados por una combinación lineal de funciones pseudo Voigt y gaussianas. De los ajustes es posible obtener parámetros físicos de interés como la fracción de cristalinidad, el ancho de mediana altura, el área del pico, el número de enlaces.

La figura 3.9 (a) muestra los espectros de transmitancia sometida a distintas temperaturas de recocido. Se observa en los distintos espectros las oscilaciones producidas por el sistema sustrato-película, para poder hacer una comparación cuantitativa es necesario hacer una corrección de fondo, la propuesta de Eilers tiene como objetivo solucionar este inconveniente. La figura 3.9 (b) muestra los espectros de transmitancia corregidos con el algoritmo de Eilers, estos espectros están normalizados en el intervalo  $< 0, 1 >$ . Luego de la corrección el efecto de la temperatura es más visible, a medida que se aumenta la temperatura de recocido los picos alrededor de  $800[cm]^{-1}$  aumentan de tamaño, indicando que parte de la película empieza a cristalizarse. Este efecto se aprecia de mejor manera en la figura 3.10 (a) donde el intervalo en el número de onda  $\nu$  se ha acotado con esos fines.

Mediante la ecuación 3.5  $A(\nu) = -\log(T(\nu))$ , se obtiene el espectro de absorbancia que es mostrado en la figura 3.9 (b). Se aprecia que a medida que se aumenta la temperatura no solamente los picos crecen, sino también se hacen más punteagudos, este comportamiento ha sido reportado en diversos trabajos [19, 20, 21], donde los picos corresponden a la formación de microcristales al ser sometidos a recocido.

Los espectros de absorbancia (figura 3.9 (b)) tiene dos picos bien definidos centrados alrededor de  $800[cm^{-1}]$  y  $1050[cm^{-1}]$ . La forma de cola del espectro de absorbancia, sugiere agregar uno pico más centrado alrededor de  $1100[cm^{-1}]$ . Para probar esta hipótesis se modelará la absorbancia con dos modelos, el primero será una función pseudo voigt

y dos gaussianas:

$$V(\nu | f, k_{SV}, \sigma, \nu_G, \gamma, \nu_L) + G_1(\nu | k_{G_1}, \sigma_1, \nu_{G_1}) + G_2(\nu | k_{G_2}, \sigma_2, \nu_{G_2}) \quad (3.8)$$

y la otra será una función pseudo voigt y una gaussiana:

$$V(\nu | f, k_{SV}, \sigma, \nu_G, \gamma, \nu_L) + G_1(\nu | k_{G_1}, \sigma_1, \nu_{G_1}) \quad (3.9)$$

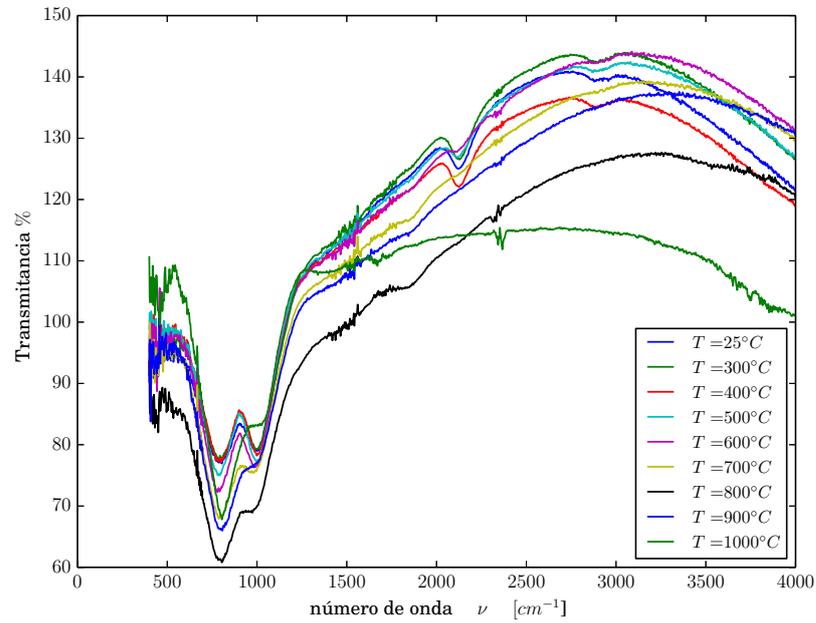
Para inferir que modelo se comporta mejor estadísticamente con los datos se ha procedido a hacer una simulación por medio del algoritmo del rechazo para obtener datos sintéticos. Para cada medición a una determinada temperatura de recocido se tiene 100 sets de datos simulados. De tal manera se tiene un conjunto de 100 resultados por cada parámetro estimado.

Los gráficos 3.11, 3.12, 3.13, 3.14 corresponden a temperaturas de recocido de 25, 300, 900 y 1000 °C, respectivamente, se ha tomado estas temperaturas por considerarlas representativas. Los datos simulados están superpuestos en color azul. Las curvas de color rojo corresponden a la función pseudo voigt, como suma de una función lorentziana (curvas rojas a trazo alzado) y gaussiana (curvas rojas continuas). Las curvas de color verde corresponden a gaussianas. La curva negra corresponde a la suma total de las funciones que conforman el modelo usado. La parte (a) de estos gráficos corresponden a un ajuste usando la ecuación 3.8, y la parte (b) corresponde a la ecuación 3.9. En todos los gráficos mencionados tanto en la parte (a) y (b), están superpuestos dos histogramas. Uno es el del error, como diferencia entre el modelo usado y los datos, el segundo es un histograma del coeficiente de determinación ajustado  $\bar{R}^2$ .

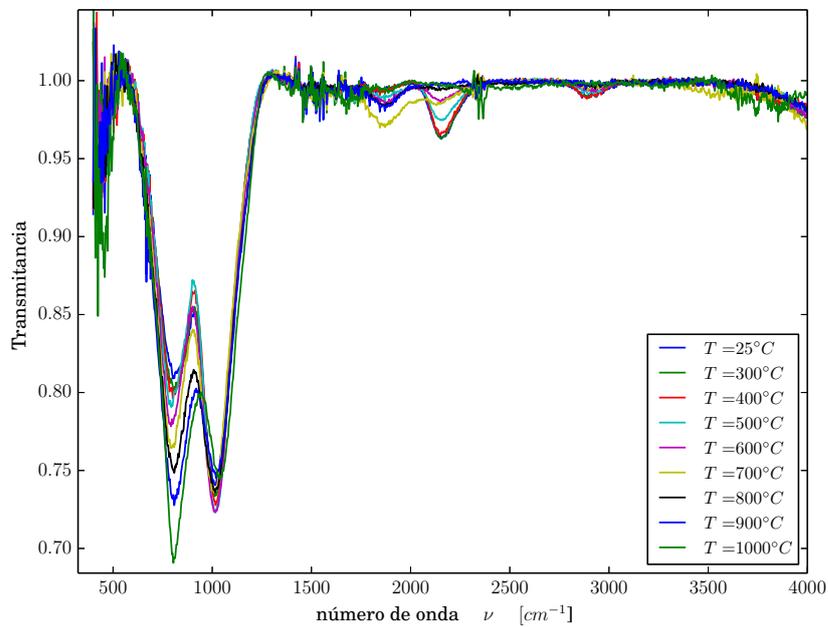
La figura 3.11 muestra que la componente lorentziana es prácticamente nula a temperatura ambiente. De acuerdo a los histogramas de error las ecuaciones 3.8 y 3.9 se comportan de similar forma, al tener ambas una media de error alrededor de  $10^{-6}$  y una dispersión medida por la desviación estándar de orden  $10^{-2}$  en ambos casos. Sin embargo, respecto al coeficiente de determinación ajustado,  $\bar{R}^2$ , el histograma obtenido por la ecuación 3.8 presenta una media y desviación estándar de  $0,9929 \pm 0,0003$ , y el obtenido por la ecuación 3.9 es de  $0,9878 \pm 0,0005$ . Lo cual infiere que el modelo presentado por la ecuación 3.8 representa mejor estadísticamente los datos por tener una  $\bar{R}^2$  medio más cercano a uno y de una dispersión de menor tamaño.

De igual manera sucede en la figura 3.12 donde la componente lorentziana apenas aparece. Las medidas del error en ambos modelos presentan una media ( $-5.6 \times 10^{-6}$ ) y dispersión ( $6.9 \times 10^{-3}$ ) muy similar. Mientras que el  $\bar{R}^2$  es de  $0,9951 \pm 0,0003$  para el modelo de la ecuación 3.8 y de  $0,9901 \pm 0,0005$  para la ecuación 3.9. Concluyendo que la ecuación 3.8 modela de mejor manera los datos por tener un  $\bar{R}^2$  más cercano a 1 y menos disperso.

Las figuras 3.13 ( $T = 900^\circ C$ ) y 3.14 ( $T = 1000^\circ C$ ) muestran un crecimiento en la componente lorentziana, de tal manera que parte de la película se ha cristalizado por efecto del recocido. Como sucede en los gráficos anteriores descritos, los histogramas de error para cada temperatura presentan forma similar (media y desviación estándar) para ambas ecuaciones. El  $\bar{R}^2$  que mejor se ajusta a los datos en las gráficas 3.13 ( $\bar{R}^2 = 0,9941 \pm 0,0003$ ) y 3.14 ( $\bar{R}^2 = 0,9937 \pm 0,0003$ ) es el obtenido por la ecuación 3.8 por ser menos disperso y más cercano a 1 en comparación a los obtenidos por la ecuación 3.9,  $\bar{R}^2 = 0,9920 \pm 0,0004$  para la gráfica 3.13 y  $\bar{R}^2 = 0,9925 \pm 0,0003$  para la gráfica 3.14. Para el resto de muestras el mejor  $\bar{R}^2$  es el de la ecuación 3.8 y ese es el que se tomará en cuenta para hacer los cálculos venideros. La figura 3.15 muestra 12 histogramas correspondientes a los parámetros de 1 pseudo voigt y 2 gaussianas a una temperatura de recocido de  $T = 1000^\circ C$ . Cada histograma muestra la media del parámetro y su desviación estándar, en todos los histogramas se observa que existe una baja dispersión.

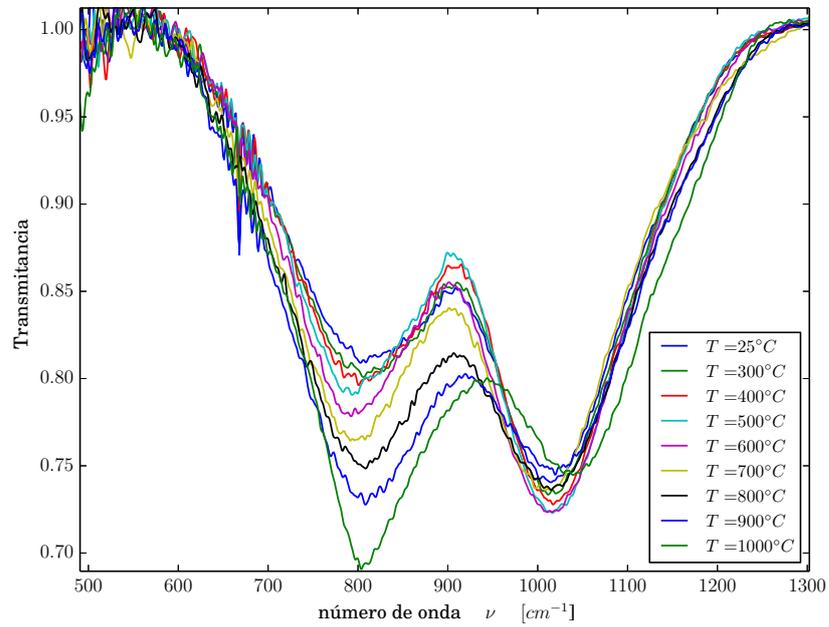


(a) Transmitancia sin corregir

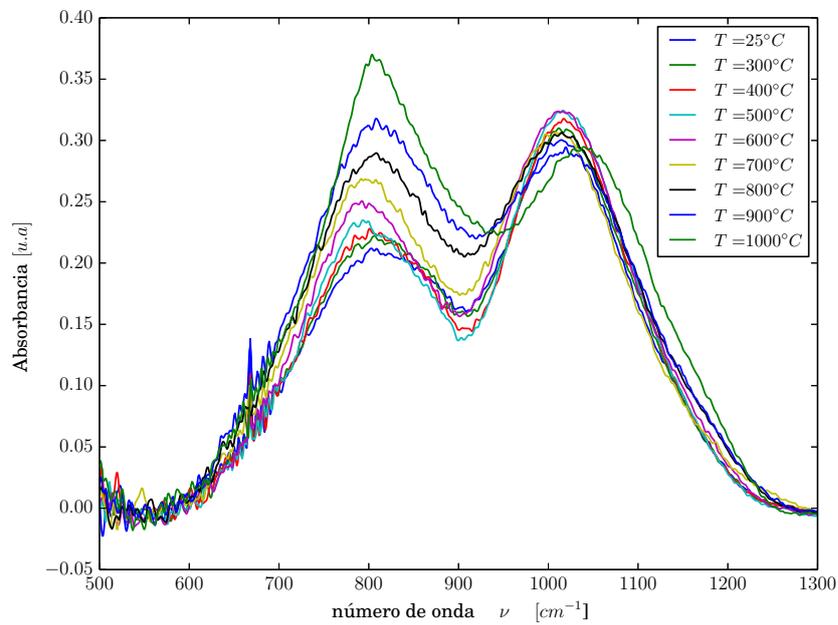


(b) Transmitancia corregida

Figura 3.9: Corrección de espectros

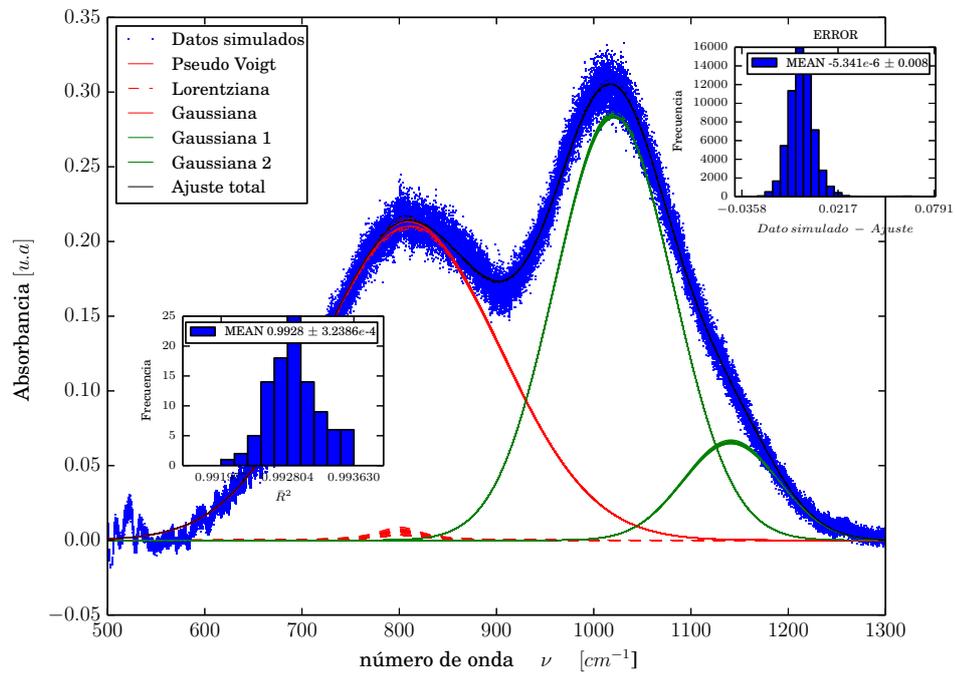


(a) Transmittancia corregida

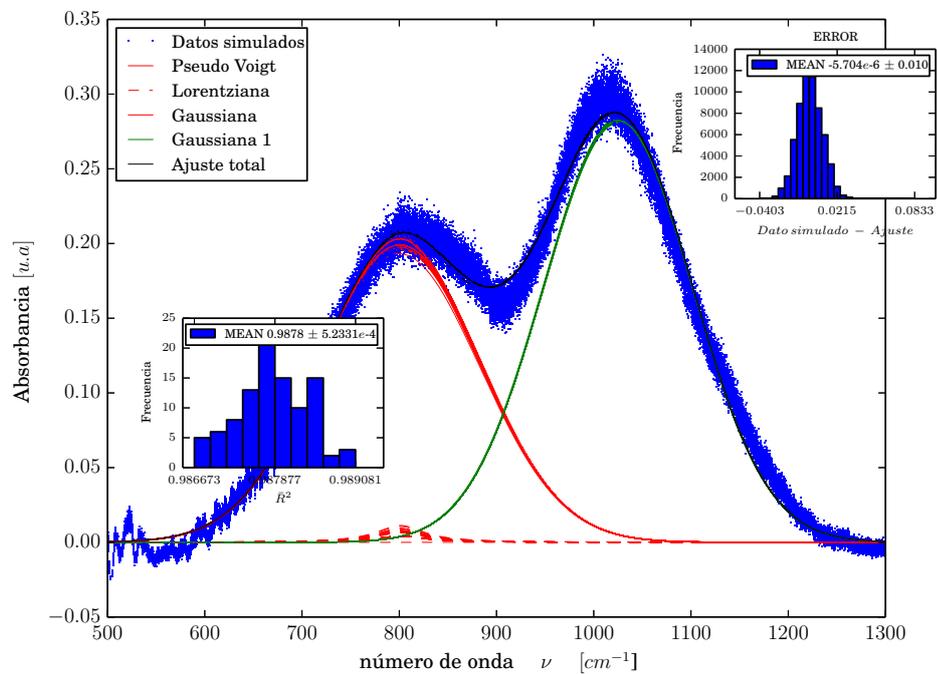


(b) Absorbancia corregida

Figura 3.10: Corrección de espectros

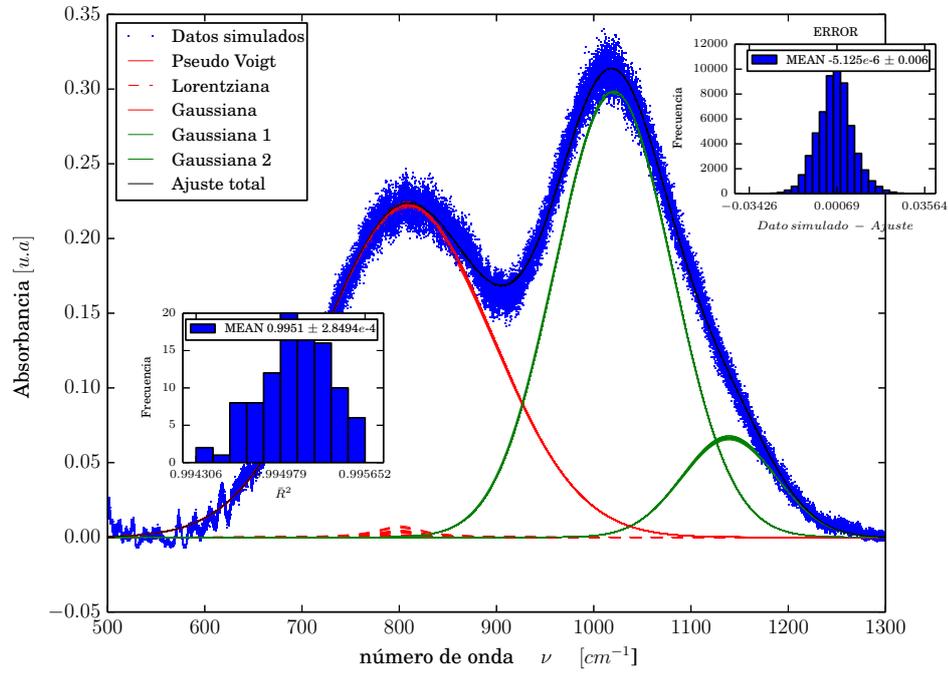


(a) Ajuste de curvas por la ecuación 3.8

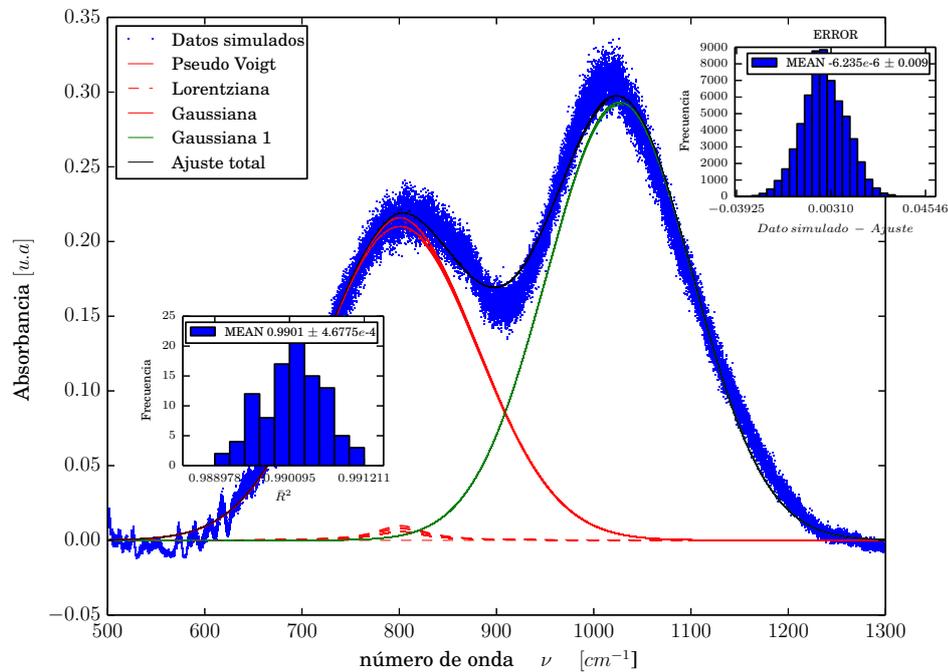


(b) Ajuste de curvas por la ecuación 3.9

Figura 3.11:  $T = 25^{\circ}C$

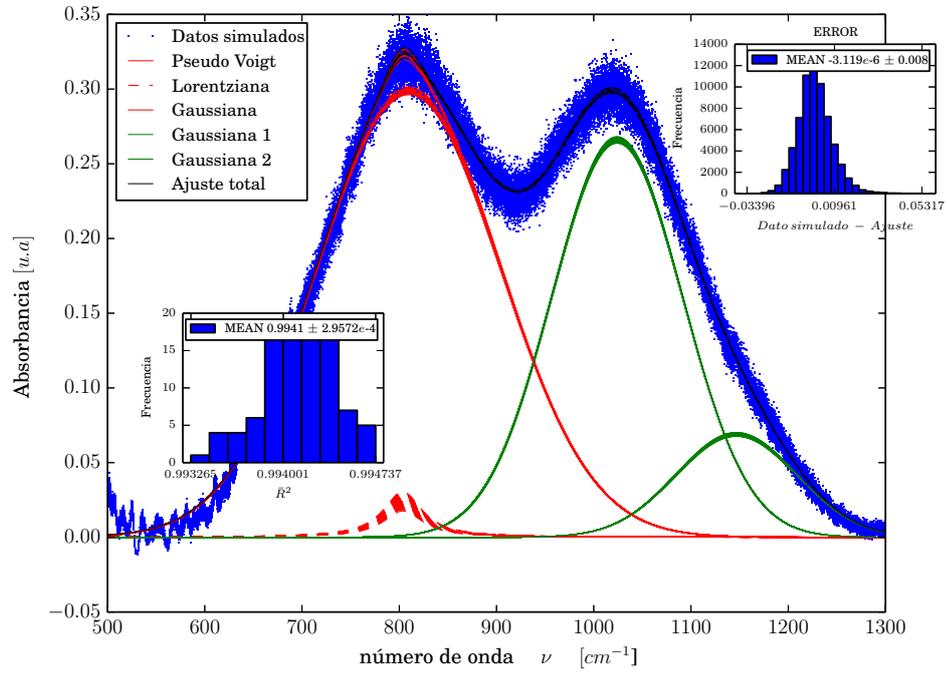


(a) Ajuste de curvas por la ecuación 3.8

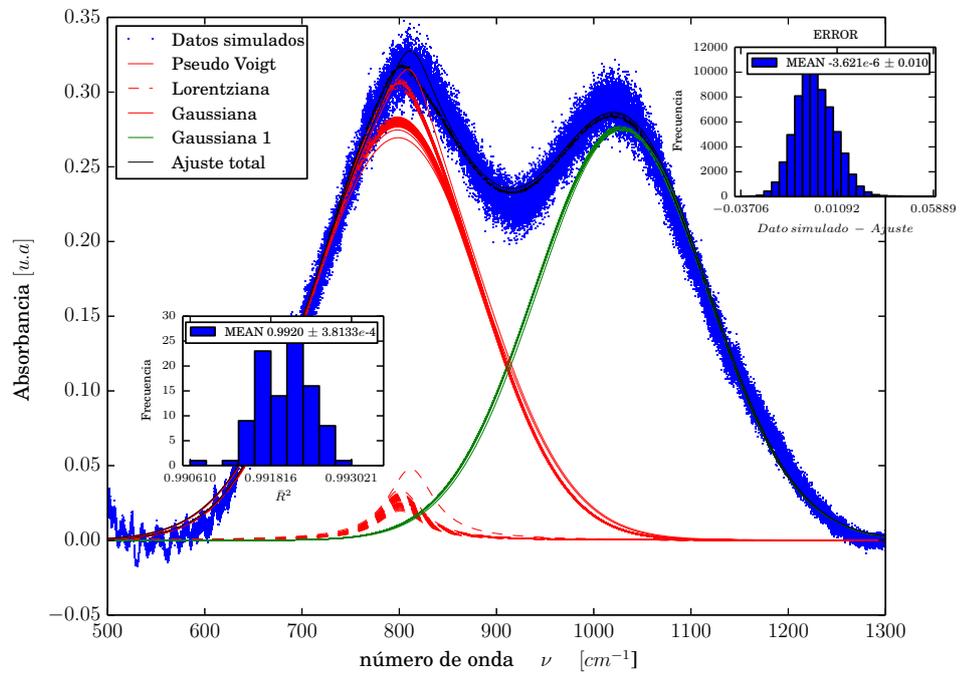


(b) Ajuste de curvas por la ecuación 3.9

Figura 3.12:  $T = 300^\circ C$

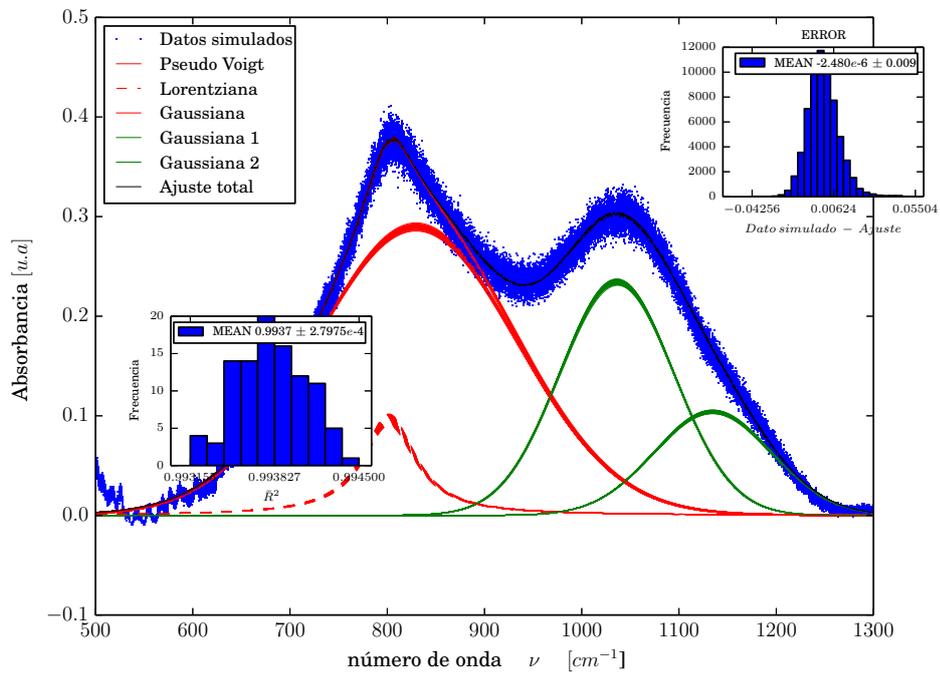


(a) Ajuste de curvas por la ecuación 3.8

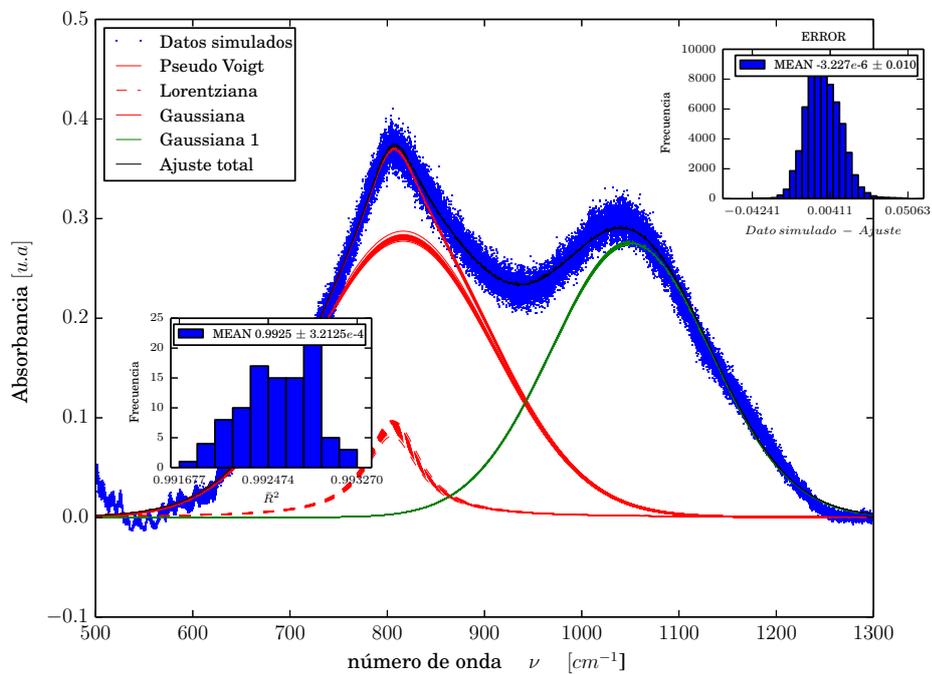


(b) Ajuste de curvas por la ecuación 3.9

Figura 3.13:  $T = 900^\circ C$

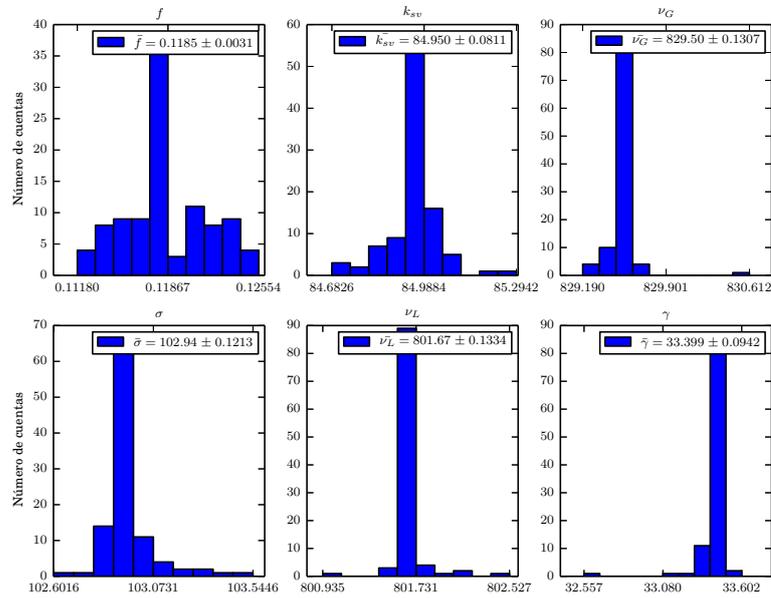


(a) Ajuste de curvas por la ecuación 3.8

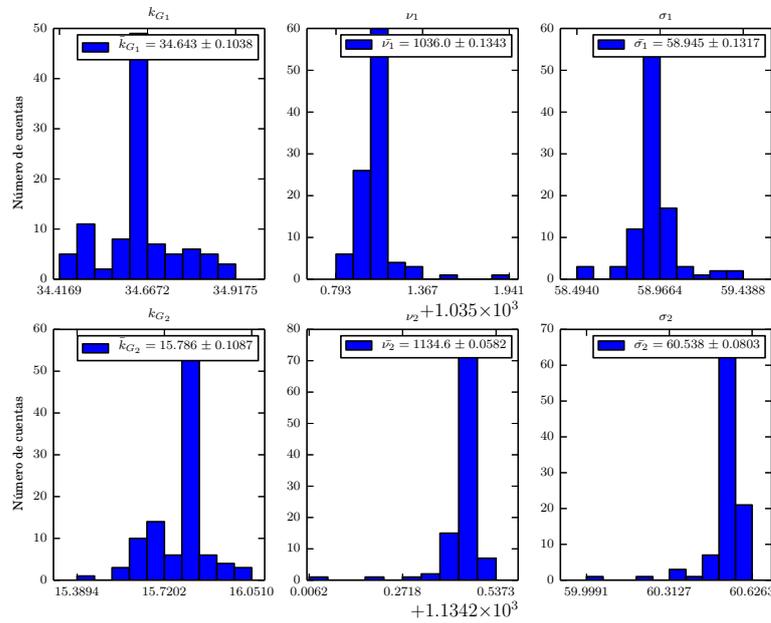


(b) Ajuste de curvas por la ecuación 3.9

Figura 3.14:  $T = 1000^\circ\text{C}$



(a) Histograma de los parámetros de la función pseudo Voigt



(b) Histograma de los parámetros de las funciones gaussianas

Figura 3.15: Histogramas de todos los parámetros con  $T = 1000^\circ C$

La figura 3.16 muestra la posición de los picos a diferente concentración de  $H_2$ . En el caso de un flujo sin hidrógeno, el pico que está centrado alrededor de  $\sim 795[cm]^{-1}$ , se corresponde con el enlace  $SiC$  (*asymmetric stretching*). Los otros dos picos centrados alrededor de  $\sim 1010, 1145[cm]^{-1}$  corresponde a la superposición de las 4 bandas de absorción asociado al  $SiO$  [30].

En la presencia de flujo de  $H_2$  el pico asociado a  $SiC$  se mantiene, aparece el pico asociado  $Si - CH_n$  (*wagging/rocking*) en  $\sim 1000[cm]^{-1}$  [28]. Debido a que estadísticamente el modelo planteado por la ecuación 3.8 es el más óptimo, el tercer pico centrado alrededor de  $\sim 1145[cm]^{-1}$  se le asociará como un remanente de  $SiO_2$ .

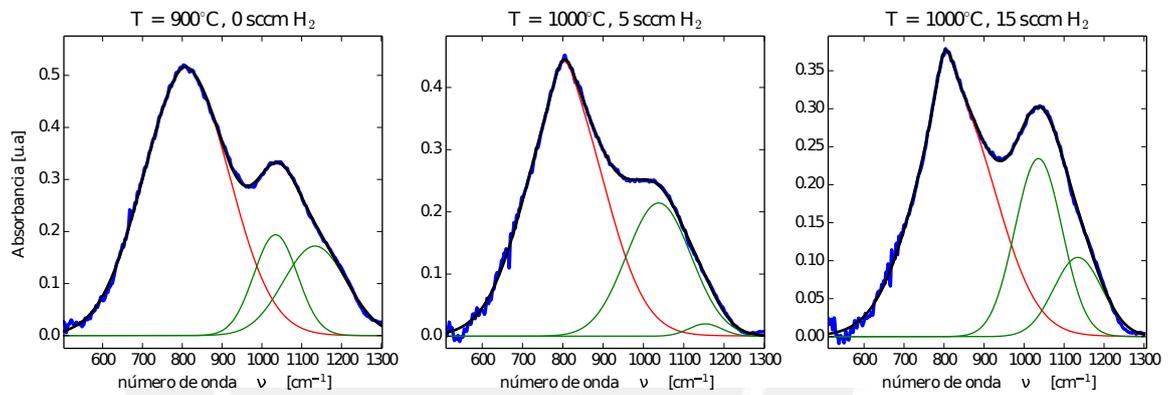


Figura 3.16: Enlaces

Una medida que determina el número de enlaces  $N_{enlace}$  está dada por la expresión :

$$N_{enlace} = A_{enlace} \int \frac{\alpha(\nu)}{\nu} d\nu \quad (3.10)$$

donde  $\alpha(\nu)$  es el coeficiente de absorción y está dado por :

$$\alpha(\nu) = \frac{A(\nu)}{d} \quad (3.11)$$

$d$  es el espesor de la película delgada. El termino  $A_{enlace}$  es el coeficiente de sección transversal inversa (*inverse cross-section coefficient*), el cual es proporcional a  $\frac{nm\nu_0}{e*^2}$  [32], donde  $n, m, \nu_0, e*$  corresponden al índice de refracción, la masa reducida, el pico del enlace, y la carga efectiva, respectivamente. La literatura reporta valores específicos para  $A_{enlace}$  dependiendo del tipo de enlace que sea. En este caso particular [22]

$$\begin{aligned}
 A_{SiC} &= 2,13 \times 10^{19} [cm]^{-2} \\
 A_{SiH_n} &= 1,4 \times 10^{20} [cm]^{-2} \\
 A_{CH_n} &= 1,35 \times 10^{21} [cm]^{-2} \\
 A_{SiO} &= 1,5 \times 10^{16} [cm]^{-2}
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

Otra medida de importancia es el ancho de mediana altura (FWHM) en función del cambio de temperatura. Para el caso de gaussianas y lorentzianas el cálculo para el (FWHM) es por mediante la ecuación 3.13. En el caso de la función pseudo Voigt existen diversas aproximaciones que vinculan  $\gamma$ ,  $\sigma$  y  $f$ , pero en este trabajo se procedió a encontrar el (FWHM) por medio de técnicas numéricas.

$$\begin{aligned}
 FWHM_G &= 2\sqrt{2\log(2)}\sigma \\
 FWHM_L &= 2\gamma
 \end{aligned} \tag{3.13}$$

Los cuadros 3.2 , 3.3, 3.4 , 3.5, 3.6 y 3.7 muestran las medias y desviaciones estándar ( $\pm$ ) de los parámetros de ajuste de una película delgada para los flujos de 5 *sccm*, 15 *sccm* y 0 *sccm* a distintas temperaturas de recocido. Se puede apreciar que la dispersión en todos los parámetros es pequeña.

La zona superior de las figuras 3.17 y 3.18 corresponde al ancho de mediana altura (*FWHM*) para los flujos de  $H_2$  en 0, 5, 15 *sccm*. El *FWHM* del *SiC* para los tres casos tiene un comportamiento similar, disminuyendo gradualmente hasta alrededor de los 500°C y luego aumentando. En ausencia de  $H_2$  el *FWHM* del *SiO* ( $1010[cm]^{-1}$ ) disminuye con el aumento de temperatura mientras que el enlace *SiO\** ( $1045[cm]^{-1}$ ) aumenta gradualmente con la temperatura. En presencia de  $H_2$  el *FWHM* del *Si-CH<sub>n</sub>* apenas sufre cambios hasta los 500°C para luego aumentar tanto en un flujo de 5 y 15 *sccm*.

La zona central de las figuras 3.17 y 3.18 corresponden al cambio de la fracción cristalina respecto a la temperatura de recocido, correspondientes al enlace *SiC* y determinado

por el aporte de la lorentziana en la función pseudo Voigt. En el caso de un flujo de 0 *sccm* el rango de temperatura de recocido es de  $[25 - 900]^{\circ}C$ , observándose que la fracción no sobrepasa el 2,5 %. Caso contrario sucede con los flujos de 5 y 15 *sccm* donde se observa un crecimiento moderado de la parte cristalina desde los  $400^{\circ}C$  hasta sufrir uno abrupto en los  $1000^{\circ}C$  llegando a  $8,6 \pm 0,4\%$  para 5 *sccm* y a  $11,9 \pm 0,3\%$  para 15 *sccm*.

La zona inferior de los gráficos 3.17 y 3.18 corresponden al cambio del número de enlace según las ecuaciones 3.10 , 3.11 y 3.12 respecto a la temperatura de recocido. El número de enlaces correspondiente a *SiC* aumenta con la temperatura de recocido en las tres casos. El mismo comportamiento posee el número de enlace para el *SiO* en todos los casos. En los casos hidrogenados el número de enlace de *Si - H<sub>n</sub>* desaparece para temperaturas de recocido mayores a  $600^{\circ}C$  y el número de enlace de *Si - CH<sub>n</sub>* empieza a disminuir a partir de esta temperatura, mientras que los enlaces *SiC* empiezan a aumentar con la desaparición de *Si - H<sub>n</sub>*. También se observa una correlación entre la fracción cristalina y el número de enlace del *SiC* para los casos hidrogenados.

La figura 3.19 muestra el ancho de media altura del enlace *SiC* para los tres flujos analizados a distintas temperaturas de recocido, este comportamiento tiene una forma similar al comportamiento de la Energía de Urbach (*E<sub>U</sub>*) versus la temperatura de recocido, dicho resultado se encuentra expuesto en [29].

De esta manera se ha descrito que el modelo de ajuste más apropiado es el que tiene un  $\bar{R}^2$  más cercano a 1 y menos disperso. Con el modelo adecuado se ha procedido a los cálculos del número de enlace  $N_{enlace}$ , fracción cristalina y ancho de mediana altura para completar la caracterización óptica en el infrarrojo.

Cuadro 3.2: Parámetros de la pseudo Voigt para un flujo de 5 *sccm* de  $H_2$ 

Temperatura $^{\circ}C$	f %	$k_{sv}$ [u.a]	$\nu_G$ [cm] $^{-1}$	$\sigma$ [cm] $^{-1}$	$\nu_L$ [cm] $^{-1}$	$\gamma$ [cm] $^{-1}$
25	0,1 $\pm$ 0,2	47,88 $\pm$ 0,02	793,08 $\pm$ 0,05	87,61 $\pm$ 0,03	799,98 $\pm$ 0,0	25,8 $\pm$ 0,0
300	0,1 $\pm$ 0,2	48,5 $\pm$ 0,02	793,1 $\pm$ 0,01	83,95 $\pm$ 0,01	799,98 $\pm$ 0,0	25,87 $\pm$ 0,0
400	0,1 $\pm$ 0,2	50,8 $\pm$ 0,02	792,13 $\pm$ 0,01	82,87 $\pm$ 0,01	799,95 $\pm$ 0,0	25,88 $\pm$ 0,0
500	1,3 $\pm$ 0,2	53,38 $\pm$ 0,05	787,05 $\pm$ 0,04	79,97 $\pm$ 0,04	798,98 $\pm$ 0,0	26,19 $\pm$ 0,0
600	3,0 $\pm$ 0,4	60,83 $\pm$ 0,07	787,86 $\pm$ 0,07	83,02 $\pm$ 0,06	778,75 $\pm$ 0,01	30,53 $\pm$ 0,0
700	2,1 $\pm$ 0,3	68,83 $\pm$ 0,14	788,74 $\pm$ 0,27	85,47 $\pm$ 0,24	799,98 $\pm$ 0,13	25,04 $\pm$ 0,06
800	1,6 $\pm$ 0,3	73,49 $\pm$ 0,06	795,44 $\pm$ 0,09	89,83 $\pm$ 0,05	790,54 $\pm$ 0,01	26,75 $\pm$ 0,0
900	1,9 $\pm$ 0,3	87,22 $\pm$ 0,07	803,95 $\pm$ 0,14	96,54 $\pm$ 0,1	783,02 $\pm$ 0,02	34,46 $\pm$ 0,01
1000	8,6 $\pm$ 0,4	101,59 $\pm$ 0,07	807,29 $\pm$ 0,16	100,03 $\pm$ 0,11	802,66 $\pm$ 0,08	39,01 $\pm$ 0,03

Cuadro 3.3: parámetros de las Gaussianas para un flujo de 5 *sccm* de  $H_2$ 

Temperatura $^{\circ}C$	$k_{G1}$ [u.a]	$\nu_1$ [cm] $^{-1}$	$\sigma_1$ [cm] $^{-1}$	$k_{G2}$ [u.a]	$\nu_2$ [cm] $^{-1}$	$\sigma_2$ [cm] $^{-1}$
25	38,9 $\pm$ 0,04	1011,53 $\pm$ 0,02	70,14 $\pm$ 0,05	1,18 $\pm$ 0,01	1149,1 $\pm$ 0,0	46,22 $\pm$ 0,0
300	40,5 $\pm$ 0,02	1013,18 $\pm$ 0,0	68,17 $\pm$ 0,0	2,01 $\pm$ 0,01	1148,58 $\pm$ 0,0	46,46 $\pm$ 0,0
400	42,4 $\pm$ 0,03	1014,08 $\pm$ 0,01	67,58 $\pm$ 0,01	2,49 $\pm$ 0,02	1148,15 $\pm$ 0,0	46,44 $\pm$ 0,0
500	45,6 $\pm$ 0,05	1009,93 $\pm$ 0,04	68,22 $\pm$ 0,05	2,89 $\pm$ 0,04	1149,33 $\pm$ 0,02	45,45 $\pm$ 0,01
600	47,3 $\pm$ 0,07	1005,5 $\pm$ 0,09	70,89 $\pm$ 0,07	3,28 $\pm$ 0,06	1147,84 $\pm$ 0,04	46,26 $\pm$ 0,01
700	47,4 $\pm$ 0,13	1001,14 $\pm$ 0,66	78,29 $\pm$ 0,4	2,67 $\pm$ 0,18	1149,55 $\pm$ 0,15	44,92 $\pm$ 0,06
800	35,9 $\pm$ 0,08	1002,66 $\pm$ 0,05	71,54 $\pm$ 0,05	2,09 $\pm$ 0,06	1149,39 $\pm$ 0,01	46,23 $\pm$ 0,0
900	36,4 $\pm$ 0,09	1019,44 $\pm$ 0,11	71,81 $\pm$ 0,09	3,32 $\pm$ 0,06	1150,14 $\pm$ 0,02	40,97 $\pm$ 0,05
1000	43,0 $\pm$ 0,10	1037,83 $\pm$ 0,09	80,11 $\pm$ 0,13	2,06 $\pm$ 0,09	1153,36 $\pm$ 0,03	40,82 $\pm$ 0,01

Cuadro 3.4: Parámetros de la pseudo Voigt para un flujo de 15 *sccm* de  $H_2$

Temperatura °C	f %	$k_{sv}$ [u.a]	$\nu_G$ [cm] <sup>-1</sup>	$\sigma$ [cm] <sup>-1</sup>	$\nu_L$ [cm] <sup>-1</sup>	$\gamma$ [cm] <sup>-1</sup>
25	0,7 ± 0,2	49,69 ± 0,02	811,14 ± 0,01	93,68 ± 0,02	800,12 ± 0,0	27,78 ± 0,0
300	0,4 ± 0,2	48,77 ± 0,03	808,83 ± 0,02	87,56 ± 0,04	800,18 ± 0,0	28,06 ± 0,0
400	0,5 ± 0,3	45,5 ± 0,04	804,56 ± 0,03	81,39 ± 0,02	800,81 ± 0,0	29,11 ± 0,0
500	0,7 ± 0,3	45,29 ± 0,03	798,86 ± 0,03	77,7 ± 0,05	798,36 ± 0,0	29,91 ± 0,0
600	4,2 ± 0,4	50,55 ± 0,1	797,13 ± 0,17	82,08 ± 0,17	798,91 ± 0,02	28,59 ± 0,03
700	3,8 ± 0,4	53,46 ± 0,13	798,49 ± 0,25	82,79 ± 0,11	799,79 ± 0,05	27,11 ± 0,01
800	2,9 ± 0,3	63,33 ± 0,09	805,88 ± 0,09	89,96 ± 0,09	802,01 ± 0,01	25,92 ± 0,01
900	2,6 ± 0,3	72,13 ± 0,08	809,88 ± 0,09	93,79 ± 0,08	803,51 ± 0,03	24,51 ± 0,02
1000	11,9 ± 0,3	84,95 ± 0,08	829,51 ± 0,13	102,94 ± 0,12	801,68 ± 0,13	33,4 ± 0,09

Cuadro 3.5: parámetros de las Gaussianas para un flujo de 15 *sccm* de  $H_2$

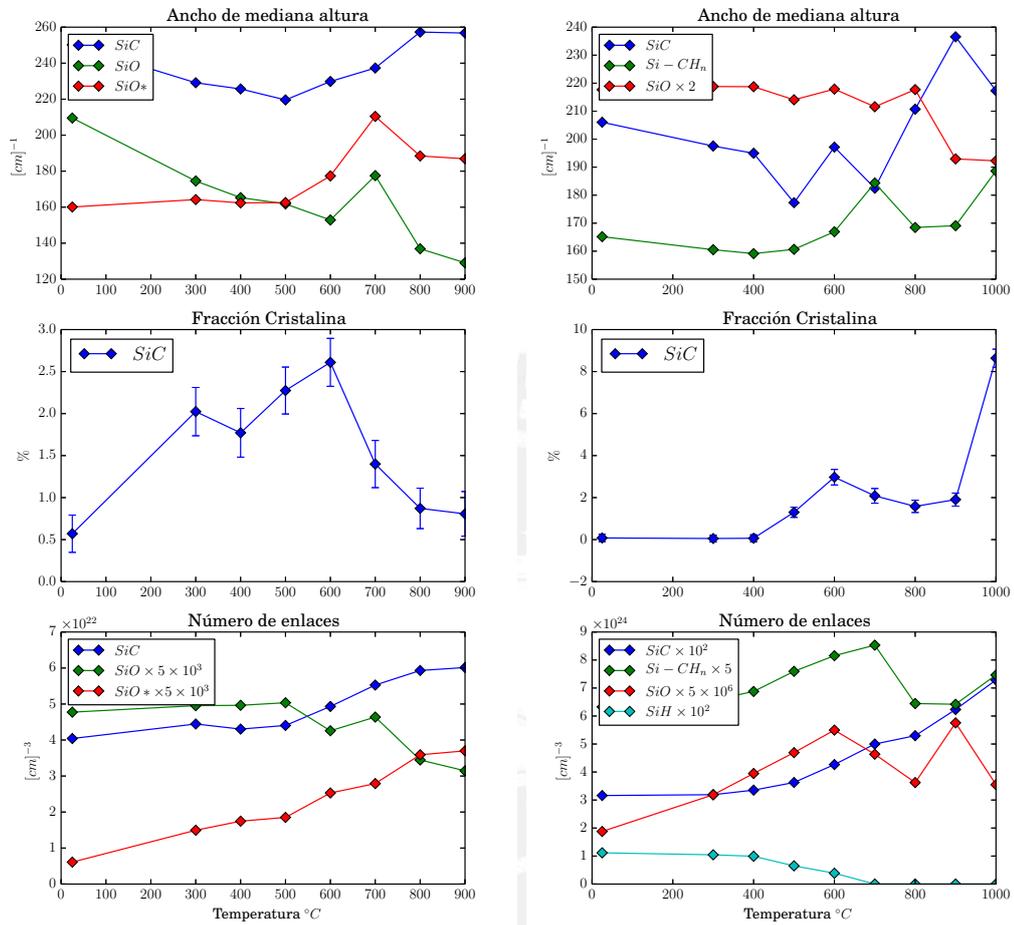
Temperatura °C	$k_{G1}$ [u.a]	$\nu_1$ [cm] <sup>-1</sup>	$\sigma_1$ [cm] <sup>-1</sup>	$k_{G2}$ [u.a]	$\nu_2$ [cm] <sup>-1</sup>	$\sigma_2$ [cm] <sup>-1</sup>
25	43,17 ± 0,05	1020,65 ± 0,02	60,57 ± 0,04	8,13 ± 0,03	1141,05 ± 0,01	49,29 ± 0,01
300	44,98 ± 0,03	1020,54 ± 0,09	60,14 ± 0,04	8,12 ± 0,03	1139,18 ± 0,01	48,46 ± 0,02
400	46,32 ± 0,04	1020,17 ± 0,04	59,8 ± 0,04	7,6 ± 0,04	1135,88 ± 0,01	44,28 ± 0,01
500	49,34 ± 0,04	1018,5 ± 0,03	61,29 ± 0,03	7,96 ± 0,02	1136,65 ± 0,0	46,92 ± 0,01
600	51,54 ± 0,09	1015,84 ± 0,15	63,82 ± 0,11	9,52 ± 0,05	1142,01 ± 0,04	53,34 ± 0,04
700	47,66 ± 0,11	1012,6 ± 0,2	63,81 ± 0,11	8,3 ± 0,1	1145,13 ± 0,03	54,02 ± 0,06
800	48,24 ± 0,07	1018,54 ± 0,11	66,61 ± 0,07	10,64 ± 0,07	1145,62 ± 0,02	58,59 ± 0,02
900	44,77 ± 0,1	1024,02 ± 0,11	67,17 ± 0,11	10,73 ± 0,08	1146,65 ± 0,03	62,14 ± 0,03
1000	34,64 ± 0,1	1036,04 ± 0,13	58,95 ± 0,13	15,79 ± 0,11	1134,65 ± 0,06	60,54 ± 0,08

Cuadro 3.6: Parámetros de la pseudo Voigt para un flujo de 0 *sccm* de  $H_2$

Temperatura $^{\circ}C$	f %	$k_{sv}$ [u.a]	$\nu_G$ [cm] <sup>-1</sup>	$\sigma$ [cm] <sup>-1</sup>	$\nu_L$ [cm] <sup>-1</sup>	$\gamma$ [cm] <sup>-1</sup>
25	0,6 ± 0,2	95,25 ± 0,05	785,42 ± 0,11	110,46 ± 0,1	800,88 ± 0,01	30,8 ± 0,0
300	2,0 ± 0,3	100,6 ± 0,07	788,09 ± 0,14	107,36 ± 0,12	801,7 ± 0,02	30,49 ± 0,01
400	1,8 ± 0,3	102,72 ± 0,08	789,18 ± 0,27	103,27 ± 0,13	800,23 ± 0,05	31,08 ± 0,01
500	2,3 ± 0,3	104,4 ± 0,13	790,73 ± 0,17	101,41 ± 0,18	801,13 ± 0,04	31,62 ± 0,02
600	2,6 ± 0,3	118,21 ± 0,1	795,88 ± 0,26	105,52 ± 0,16	803,14 ± 0,24	32,8 ± 0,02
700	1,4 ± 0,3	125,21 ± 0,18	800,15 ± 0,28	105,28 ± 0,22	805,07 ± 0,02	30,69 ± 0,02
800	0,9 ± 0,2	135,55 ± 0,1	807,78 ± 0,19	109,77 ± 0,19	804,02 ± 0,03	30,81 ± 0,01
900	0,8 ± 0,3	138,02 ± 0,1	810,57 ± 0,18	108,21 ± 0,2	803,34 ± 0,04	28,86 ± 0,01

Cuadro 3.7: parámetros de las Gaussianas para un flujo de 0 *sccm* de  $H_2$

Temperatura $^{\circ}C$	$k_{G1}$ [u.a]	$\nu_1$ [cm] <sup>-1</sup>	$\sigma_1$ [cm] <sup>-1</sup>	$k_{G2}$ [u.a]	$\nu_2$ [cm] <sup>-1</sup>	$\sigma_2$ [cm] <sup>-1</sup>
25	42,51 ± 0,09	1030,48 ± 0,05	88,97 ± 0,08	5,96 ± 0,09	1128,31 ± 0,01	67,99 ± 0,02
300	42,13 ± 0,11	1025,81 ± 0,09	74,12 ± 0,11	14,17 ± 0,1	1141,84 ± 0,02	69,74 ± 0,03
400	44,29 ± 0,18	1023,24 ± 0,28	70,19 ± 0,23	17,44 ± 0,1	1144,64 ± 0,07	68,95 ± 0,05
500	44,55 ± 0,12	1023,99 ± 0,18	68,71 ± 0,13	18,33 ± 0,13	1144,86 ± 0,08	69,03 ± 0,12
600	37,88 ± 0,14	1022,99 ± 0,26	64,92 ± 0,18	24,99 ± 0,16	1136,23 ± 0,07	75,32 ± 0,16
700	39,1 ± 0,16	1033,82 ± 0,19	75,39 ± 0,17	25,69 ± 0,13	1130,0 ± 0,08	89,35 ± 0,28
800	29,06 ± 0,13	1031,64 ± 0,13	58,13 ± 0,22	33,26 ± 0,12	1135,42 ± 0,08	80,02 ± 0,1
900	26,61 ± 0,13	1034,46 ± 0,2	54,81 ± 0,22	34,21 ± 0,14	1133,47 ± 0,09	79,37 ± 0,08



(a) Parámetros con 0 sccm de flujo de  $H_2$

(b) Parámetros con 5 sccm de flujo de  $H_2$

Figura 3.17

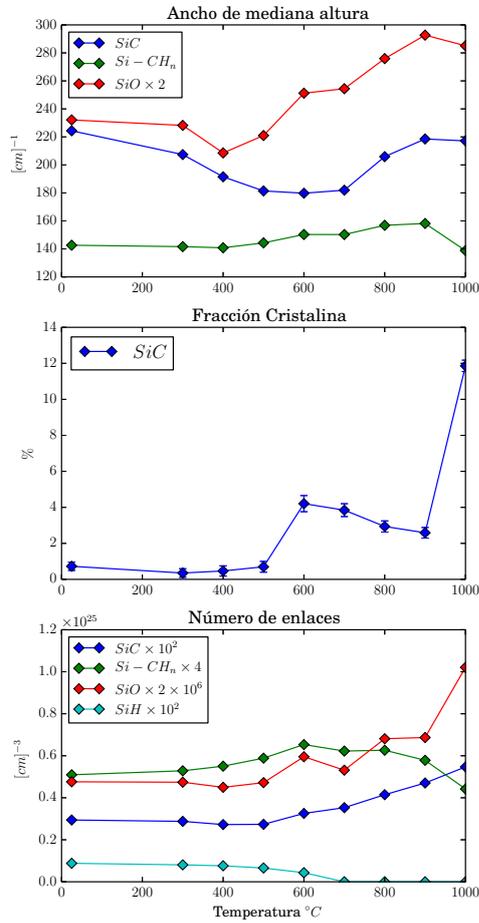


Figura 3.18: Parámetros con 15 sccm de flujo de H<sub>2</sub>

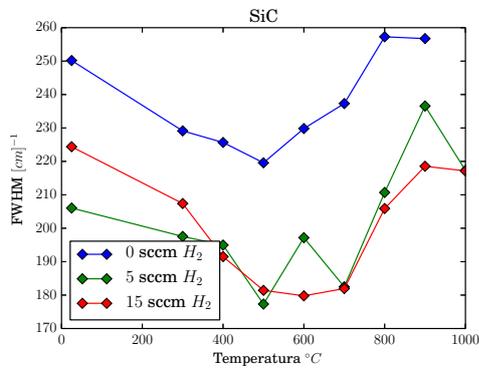


Figura 3.19: FWHM de SiC para distintos flujos

## Capítulo 4

# Conclusiones

En este trabajo se ha presentado la funcionalidad del algoritmo de Eilers, la ventaja de la simulación de Monte Carlo para el ajuste de datos. Y finalmente se ha podido obtener las constantes físicas de interés como la fracción cristalina, número de enlaces y el ancho de media altura para la caracterización óptica.

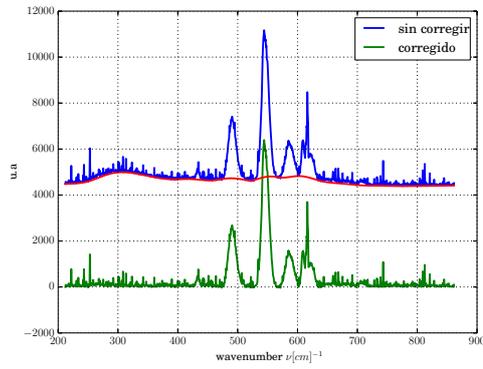
- Se ha descrito, implementado y puesto a prueba un algoritmo eficaz para la corrección de la línea base para la transmitancia de un sistema sustrato - película delgada en el rango infrarrojo. El análisis de error del algoritmo muestra que la raíz cuadrada del error cuadrático medio  $RMSE$ , es independiente de las variables de entrada del algoritmo, de tal forma que los resultados son independientes del criterio del experimentador a diferencia de otras técnicas de corrección de línea base. Con el algoritmo implementado se ha realizado la corrección de fondo de películas delgadas de  $a - SiC : H$  a distintos flujos de  $H_2$ , los resultados correspondientes a este material se encuentran en un artículo que ha sido recientemente aceptado para su publicación [29]. El algoritmo además es bastante versátil y es adaptable para la corrección de líneas bases en catodoluminiscencia y otras técnicas de espectroscopía.
- Se han ajustado los picos de absorbancia por medio de funciones gaussianas y pseudo Voigt. Para corroborar qué función (número de gaussianas y pseudo Voigt) ajusta de mejor manera los espectros se han realizado simulaciones del tipo Monte Carlo para determinar el modelo con un coeficiente de determinación ajustado  $\bar{R}^2$

más cercano a 1, menos disperso en  $\bar{R}^2$  y el resto de parámetros que se obtienen del ajuste de mínimos cuadrados.

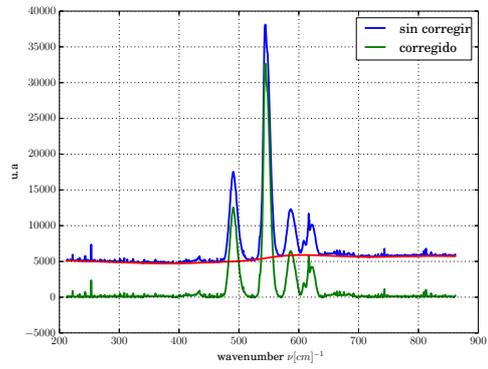
- Luego del ajuste se ha podido extraer medidas de interés a distintas temperaturas de recocido como la fracción cristalina que es un parámetro directo del ajuste. Los anchos de mediana altura de los distintos enlaces, los cuales son proporcionales a los  $\sigma, \gamma$  obtenidos de los ajustes. El número de enlace es obtenido por medio de las ecuaciones 3.10, 3.11 y 3.12. Estas medidas han sido graficadas versus la temperatura de recocido para observar su dependencia y las posibles correlaciones que existen entre ellas. Como la observada entre la fracción cristalina y el número de enlace del *SiC*, la desaparición de los enlaces  $Si - H_n$  con el aumento de los enlaces de *SiC* y disminución de  $Si - CH_n$ , y la correlación del ancho de mediana altura del *SiC* con la energía de Urbach ( $E_U$ ).
- Estos resultados contribuyen a la caracterización óptica en el infrarrojo de las películas delgadas amorfas estudiadas. Al complementarlas con la caracterización en la región UV-VIS es posible conectar la energía de Urbach con el *FWHM* obtenido del infrarrojo por ejemplo.
- Los resultados del trabajo de tesis han contribuido a la publicación en [29] y además, han sido presentado en el *XXIV Simposio Peruano de Física*, Lima 2015.

## Apéndice

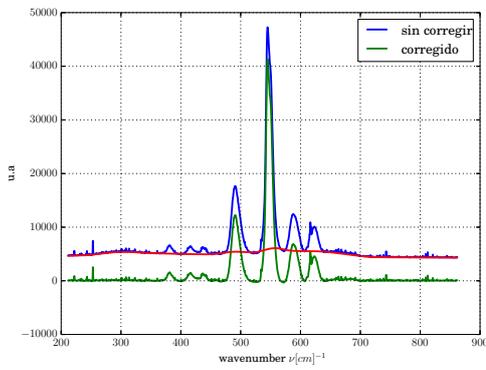
El algoritmo de Eilers planteado para corregir espectros de absorbancia en el rango infrarrojo, también ha sido usado en espectros de catodoluminiscencia, sin embargo ha sido sujeto a algunos cambios. La función de pesos está determinada por la ecuación 2.13 a diferencia de la absorbancia que usa la ecuación 2.14. Los valores de  $p$  y  $\lambda$  son de diferente orden. En este caso se ha usado  $p = 10^{-4}$  y  $\lambda = 10^{3,5}$ . Estos valores logran que la línea base mostradas en la figura 4.1 de color rojo tengas más oscilaciones. Las muestras han sido sometidas a tratamiento térmico a distintas temperaturas como se muestra en la figura 4.1.



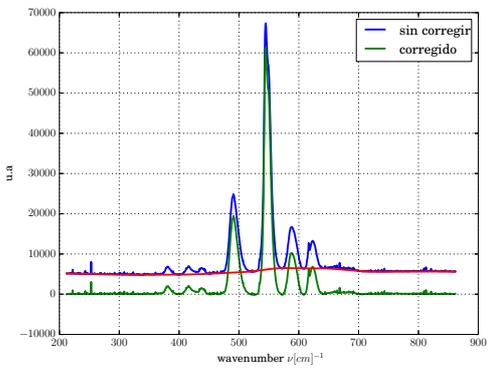
(a) AG



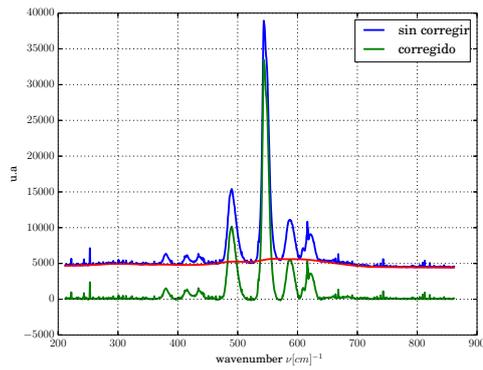
(b) 500°C



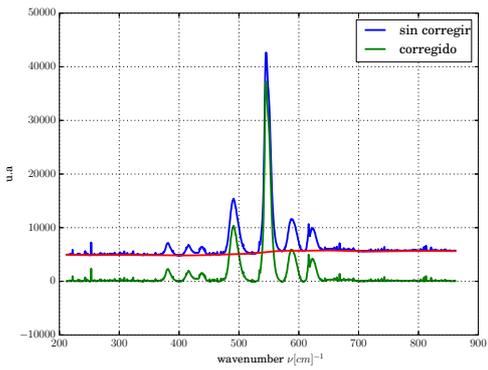
(c) 750°C



(d) 750°C



(e) 900°C



(f) 900°C

Figura 4.1: Corrección de espectros de catodoluminencia

## Bibliografía

- [1] Kalomiros, J. A., Papadopoulos, A., Logothetidis, S., Magafas, L., Georgoulas, N., & Thanailakis, A. (1994). Optical properties of  $\alpha$ -SiC: H thin films grown by rf sputtering. *Physical Review B*, 49(12), 8191.
- [2] Magafas, L., Kalomiros, J., Bandekas, D., & Tsirigotis, G. (2006). Optimization of the electrical properties of Al/a-SiC: H Schottky diodes by means of thermal annealing of a-SiC: H thin films. *Microelectronics Journal*, 37(11), 1352-1357.
- [3] Kuzmany, H. (2009). Solid-state spectroscopy: An introduction. *Solid-State Spectroscopy: An Introduction*. <http://doi.org/10.1007/978-3-642-01479-6>
- [4] Griffiths, P. R., & De Haseth, J. A. (2007). *Fourier transform infrared spectrometry* (Vol. 171). John Wiley & Sons
- [5] Buffeteau, T., & Desbat, B. (1989). Thin-film optical constants determined from infrared reflectance and transmittance measurements. *Applied Spectroscopy*, 43(6), 1027–1032. <http://doi.org/10.1366/0003702894203813>
- [6] González-Leal, J.-M., Prieto-Alcón, R., Angel, J.-A., Minkov, D. A., & Márquez, E. (2002). Influence of substrate absorption on the optical and geometrical characterization of thin dielectric films. *Applied Optics*, 41(34), 7300–8. <http://doi.org/10.1364/AO.41.007300>
- [7] Jacob, W., Keudell, A. von, & Schwarz-Selinger, T. (2000). Infrared analysis of thin films: amorphous, hydrogenated carbon on silicon. *Brazilian Journal of Physics*, 30(3), 508–516. <http://doi.org/10.1590/S0103-97332000000300006>

- [8] Rajagopalan, T., Wang, X., Lahlouh, B., Ramkumar, C., Dutta, P., & Gangopadhyay, S. (2003). Low temperature deposition of nanocrystalline silicon carbide films by plasma enhanced chemical vapor deposition and their structural and optical characterization. *Journal of Applied Physics*, 94(8), 5252–5260. <http://doi.org/10.1063/1.1609631>
- [9] Kučírková, A., & Navrátil, K. (1994). Interpretation of Infrared Transmittance Spectra of SiO<sub>2</sub> Thin Films. *Applied Spectroscopy*, 48(1), 113–120. <http://doi.org/10.1366/0003702944027534>
- [10] Gan, F., Ruan, G., & Mo, J. (2006). Baseline correction by improved iterative polynomial fitting with automatic threshold. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 82(1-2 SPEC. ISS), 59–65. <http://doi.org/10.1016/j.chemolab.2005.08.009>
- [11] Swanepoel, R. (1983). Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 16(12), 1214.
- [12] Hodrick, R. J ; Prescott, E. C. (2016). *Journal of Money, Credit and Banking*, 29(1), 1–16.
- [13] Eilers, P. H. C. (2003). A perfect smoother. *Analytical Chemistry*, 75(14), 3631–3636. <http://doi.org/10.1021/ac034173t>
- [14] Eilers, P. H. C.; Boelens, H. F. M. (2005). Baseline Correction with Asymmetric Least Squares Smoothing. Technical Report
- [15] Wener Herres, Joern Gronholz. *Understanding FTIR Data Processing*.
- [16] Seshadri, K. S., & Norman Jones, R. (1963). The shapes and intensities of infrared absorption bands - A review. *Spectrochimica Acta*, (7341).
- [17] Thorne, Anne (1988). *Spectrophysics*; USA: Chapman and Hall.
- [18] Stancik, A. L., & Brauns, E. B. (2008). A simple asymmetric lineshape for fitting infrared absorption spectra. *Vibrational Spectroscopy*, 47(1), 66–69. <http://doi.org/10.1016/j.vibspec.2008.02.009>

- [19] Musumeci, P., Reitano, R., Calcagno, L., Roccaforte, F., Makhtari, A., & Grimaldi, M. G. (1997). Relaxation and crystallization of amorphous silicon carbide probed by optical measurements. *Philos. Mag. B*, 76(3), 323–333. <http://doi.org/10.1080/01418639708241097>
- [20] Kerdiles, S., Berthelot, a., Gourbilleau, F., & Rizk, R. (2000). Low temperature deposition of nanocrystalline silicon carbide thin films. *Applied Physics Letters*, 76(17), 2373. <http://doi.org/10.1063/1.126350>
- [21] Calcagno, L., Musumeci, P., Roccaforte, F., Bongiorno, C., & Foti, G. (2002). Crystallization process of amorphous silicon – carbon alloys, 411(April), 298–302.
- [22] Oliveira, A. R., & Carreño, M. N. P. (2006). Post thermal annealing crystallization and reactive ion etching of SiC films produced by PECVD. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(9-20 SPEC. ISS.), 1392–1397. <http://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.01.075>
- [23] Armstrong, B. H. (1967). Spectrum line profiles: The Voigt uncton. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 7(2), 61–88. [http://doi.org/10.1016/0022-4073\(67\)90057-X](http://doi.org/10.1016/0022-4073(67)90057-X)
- [24] Belafhal, A. (2000). Shape of spectral lines: Widths and equivalent widths of the Voigt profile. *Optics Communications*, 177(1), 111–118. [http://doi.org/10.1016/S0030-4018\(00\)00564-2](http://doi.org/10.1016/S0030-4018(00)00564-2)
- [25] Press, W. H. (2007). *Numerical recipes 3rd edition: The art of scientific computing*. Cambridge university press.
- [26] Fermi, E., & Richtmyer, R. D. (1948). Note on census-taking in monte-carlo calculations (No. AECD-3164; LADC-946). Los Alamos Scientific Lab..
- [27] Dimov, I. T., & McKee, S. (2008). *Monte Carlo methods for applied scientists* (Vol. 42). London: World Scientific.
- [28] Bullo, J., & Schmidt, M. P. (1987). Physics of amorphous silicon–carbon alloys. *physica status solidi (b)*, 143(2), 345–418.

- [29] J. A. Guerra, J. R. Angulo, S. Gomez, J. Llamozza. (2016). The Urbach focus and optical properties of amorphous hydrogenated SiC thin films. *Journal of Physics D: Applied Physics*. (in press)
- [30] Vamvakas, V. E., & Davazoglou, D. (2004). Comparison of FTIR transmission spectra of thermally and LPCVD SiO<sub>2</sub> films grown by TEOS pyrolysis. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(5), F93-F97.
- [31] Inoue, S., Yoshii, K., Umeno, M., & Kawabe, H. (1987). Crystallization behaviour of amorphous SiC films prepared by r.f. sputtering. *Thin Solid Films*, 151, 403–412. [http://doi.org/10.1016/0040-6090\(91\)90054-2](http://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90054-2)
- [32] Morimoto, A., Kataoka, T., Kumeda, M., & Shimizu, T. (1984). Annealing and crystallization processes in tetrahedrally bonded binary amorphous semiconductors. *Philosophical Magazine Part B*, 50(4), 517–537. <http://doi.org/10.1080/13642818408238875>
- [33] Liu, Y., Lin, J., Huang, G., Guo, Y., & Duan, C. (2001). Simple empirical analytical approximation to the Voigt profile. *Journal of the Optical Society of America B*, 18(5), 666. <http://doi.org/10.1364/JOSAB.18.000666>
- [34] Ida, T., Ando, M., & Toraya, H. (2000). Extended pseudo-Voigt function for approximating the Voigt profile. *Journal of Applied Crystallography*, 33(6), 1311-1316., 1030–1034. <http://doi.org/10.1107/S0021889809040126>